

R25

The logo of the National Laboratory of Civil Engineering (LNEC) is a circular emblem with a dark background and the letters 'LNEC' in a light, stylized font.

MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

# Laboratório Nacional de Engenharia Civil

## **CORROSÃO DAS ESTÁTUAS DE BRONZE DO MONUMENTO AO MARQUÊS DE POMBAL EM LISBOA**

RELATÓRIO 266/98 — DMC



MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

## Laboratório Nacional de Engenharia Civil

**NÃO CONFIDENCIAL**

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Núcleo de Química

Proc. 024/19/12836

---

# CORROSÃO DAS ESTÁTUAS DE BRONZE DO MONUMENTO AO MARQUÊS DE POMBAL EM LISBOA

RELATÓRIO 266/98 — DMC

Lisboa, Outubro de 1998

---

Estudo subsidiado por: Projecto EUREKA EU316 EUROCORE-COPAL

---

I&D  
MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO



## CORROSÃO DAS ESTÁTUAS DE BRONZE DO MONUMENTO AO MARQUÊS DE POMBAL EM LISBOA

Neste relatório apresentam-se os resultados obtidos no estudo da corrosão das estátuas metálicas do Monumento ao Marquês de Pombal. Este estudo visou fundamentalmente o diagnóstico do estado de corrosão das estátuas e das suas causas. Para tal, observou-se a estrutura das camadas de produtos de corrosão por técnicas microscópicas e efectuou-se a sua análise química e mineralógica. Verificou-se que os principais produtos de corrosão existentes eram constituídos essencialmente por *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), *brochantite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) e *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Os dois últimos resultam respectivamente da acção agressiva dos gases poluentes  $\text{SO}_x$  provenientes do tráfego rodoviário e de iões cloreto provenientes da proximidade do mar. Observou-se que a *cuprite* era o principal constituinte de uma camada mais interior dos produtos de corrosão, inicialmente depositada uniformemente sobre toda a superfície do metal tendo-lhe conferido alguma protecção.

## CORROSION OF THE BRONZE STATUES OF THE MONUMENT TO MARQUIS OF POMBAL AT LISBON

In this report, the results obtained in the study of the corrosion of the metallic statues of the monument to Marquis of Pombal are presented. The aim of this study was the diagnosis of the corrosion state and its causes. For that, microscopic observations of the structure of the corrosion products layers and chemical and mineralogical analysis of these products were made. It was found that *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), *brochantite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) and *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) were the main corrosion products. The latter two products result, respectively, from the aggressive action of  $\text{SO}_x$  gaseous pollutants, caused by the automobile traffic, and of chloride ions coming from the sea near. *Cuprite* was found to be the main constituent of an inner layer of the corrosion products, initially uniformly distributed all over the metal surface giving it some protection to corrosion.

## CORROSION DES STATUES DE BRONZE DU MONUMENT AU MARQUIS DE POMBAL À LISBONNE

Dans ce rapport, on présente les résultats obtenus dans l'étude de la corrosion des statues métalliques du monument au Marquis de Pombal. Cette étude tient comme principal objectif le diagnostic de l'état de corrosion et de ces causes. Pour cela, la structure des couches de produits de corrosion a été observée par techniques microscopiques et des analyses chimiques et minéralogiques des produits ont été effectuées. On a trouvé que les principaux produits de corrosion sont essentiellement formés par *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), *brochantite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) et *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Les deux derniers produits résultent respectivement de l'action agressive des polluants gazeux  $\text{SO}_x$  dûs au trafic automobile et des ions chlorure provenant de la proximité de la mer. La *cuprite* est le principal constituant de la couche plus intérieure des produits de corrosion, elle a été formée initialement d'une façon uniforme sur la surface du métal et a eu une certaine action protective.



## **Preâmbulo**

Em Abril de 1995, aproveitando os meios instalados para a realização de trabalhos de conservação do monumento ao Marquês de Pombal, o Prof. Dr. Vendl, coordenador do projecto europeu EUREKA EU316 - EUROCORE COPAL, o Dr. Pichler e o Dr. Haiden, deslocaram-se a Lisboa para realização de uma inspecção e recolha de amostras nas estátuas metálicas deste monumento, com vista ao diagnóstico do estado de corrosão e das suas causas. O LNEC foi convidado a participar nesta inspecção, tendo-se procedido a uma recolha paralela de amostras para estudo no LNEC.

Na sequência destes trabalhos, o Prof. Vendl convidou o LNEC a integrar o projecto EUROCORE COPAL. A aprovação do LNEC como membro do EUROCORE COPAL ocorreu em Dezembro de 1995. Na sequência desta aprovação, foi apresentada à JNICT em Abril de 1996 uma candidatura nacional no âmbito deste projecto europeu, a qual só veio a ser aprovada em Maio de 1997.

A aprovação desta candidatura tornou possível realizar um estudo mais aprofundado sobre o estado de corrosão das estátuas metálicas do monumento ao Marquês de Pombal, o qual é reportado no presente relatório. Refere-se, no entanto, que após a inspecção e recolha de amostras se procedeu logo à realização de algumas análises preliminares, tendo sido alguns dos resultados obtidos imediatamente disponibilizados à empresa "NOVA RESTAURAÇÃO" que procedia aos trabalhos de conservação. A disponibilização destes elementos veio a revelar-se muito importante na pormenorização dos procedimentos de conservação.





## ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Formação dos produtos de corrosão do bronze.....	1
1.2 – Descrição geral do monumento ao Marquês de Pombal.....	8
2 – EXAME VISUAL DAS ESTÁTUAS DE BRONZE.....	11
3 – ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DA LIGA METÁLICA.....	21
3.1 – Composição química do bronze.....	21
3.2 – Observação da microestrutura do bronze.....	23
4 – ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO QUE CONSTITUEM A PATINA.....	25
4.1 – Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão.....	26
4.2 – Observação dos produtos de corrosão ao microscópio electrónico de varrimento (MEV).....	30
4.3 – Análise da distribuição dos produtos de corrosão na patina.....	33
4.3.1 – Observação da patina no microscópio óptico de reflexão.....	33
4.3.2 – Observação da patina no microscópio electrónico de varrimento.....	36
5 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	43
BIBLIOGRAFIA.....	48
ANEXO – Resultados da análise MEV-AXDE dos produtos de corrosão.....	51

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro I - Produtos de corrosão que se formam em bronzes expostos à atmosfera[6].....	4
Quadro II - Composição química elementar (em %) obtida por MEV-AXDE.....	22
Quadro III - Resultados da Análise Química por AA da amostra 44.....	22
Quadro IV - Valores máximos e mínimos (em %) da composição química da liga obtidos por análise por AA [15].....	23
Quadro V - Descrição do aspecto das amostras de produtos de corrosão colhidas (fig.21 e 22 ).....	27
Quadro VI - Composição química elementar dos produtos de corrosão obtida por MEV-AXDE.....	28
Quadro VII - Resultados da análise por DRX dos produtos da patina .....	29
Quadro VIII - Valores médios da deposição seca de SO <sub>2</sub> medidos durante um período de 4 anos - Setembro de 1987 a Agosto de 1991 [24].....	46



## ÍNDICE DE FIGURAS

fig.1 - esquema das camadas de patinas de bronze; (A) sem cloretos nas camadas interiores; (B) com cloretos nas camadas interiores e a sua hidrólise.....	4
fig.2 - Estátua do Marquês de Pombal.....	9
fig.3 - (A) Estátua da Minerva com a Vitória. (B) Pormenor da Vitória onde se pode observar restos da película dourada original.....	10
fig.4 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina verde - lado Oeste.....	13
fig.5 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina verde - lado Sul/Oeste.....	13
fig.6 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta (castanho escuro) –Zona inferior coberta.....	14
fig.7 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta nas concavidades - lado Sul.....	14
fig.8 - Estátua do Marquês de Pombal. Zona da barriga do leão. Patina verde sobre a patina preta, no centro, acumulação de produtos cinzentos pulverulentos.....	15
fig.9 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta e verde - lado Norte.....	15
fig.10 - Estátua do Marquês de Pombal. Mancha verde numa zona de patina preta.....	16
fig.11 - Estátua do Marquês de Pombal. Manchas verdes localizadas ao longo de uma junta.....	16
fig.12 - Estátua do Marquês de Pombal. Produtos brancos e verdes na zona de uma junta... ..	17
fig.13 - Estátua do Marquês de Pombal. Produtos brancos e verdes localizados ao longo de uma junta.....	17
fig.14 - Estátua do Marquês de Pombal. Ao longo da junta vertical observam-se uns produtos cinzentos, pastosos.....	18
fig.15 - Estátua do Marquês de Pombal. Camada de produtos cor-de-laranja visível após remoção da camada exterior da patina.....	18
fig.16 - Interior da estátua do Marquês de Pombal. a) Pormenor da armação interior em bronze . (b) Pormenor da ligação das placas com parafusos, note-se a existência do produto de corrosão de cor verde-esmeralda. ....	19
fig.17 - Interior da estátua do Marquês de Pombal. a) Elementos de aço de fixação com sinais de corrosão. b) Pormenor de uma zona com produtos de oxidação do aço.....	20
fig.18 - localização das amostras de liga metálica colhidas nas estátuas do Marquês de Pombal (a) e da Minerva (b).....	21
fig. 19 - Microestrutura do bronze da estátua do Marquês de Pombal.....	24
fig. 20 – Microestrutura do bronze da estátua de Minerva.....	24
fig. 21 - Localização das amostras de patina da estátua do Marquês de Pombal.....	25
fig. 22 - Localização das amostras de patina da estátua da Minerva.....	26
fig. 23 – Patina verde (amostra 51). (a) Micrografia obtida do microscópio electrónico e (b) correspondente espectro obtido por MEV-AXDE.....	30



fig. 24 - Patina preto-esverdeado (amostra 26). (a) Micrografia obtida do microscópio electrónico e (b) correspondente espectro obtido por MEV-AXDE....	30
fig.25 - Amostra 1. Produtos da patina. Produto cristalino (ao centro) com a estrutura típica da <i>malaquite</i> [23].....	31
fig.26 - Amostra 50. Produtos da patina. Produtos cristalinos com a estrutura típica da <i>cuprite</i> [23].....	31
fig.27 - Amostra 12. Produtos da patina. Produto de cobre com oxigénio e enxofre possivelmente <i>brochantite</i> .....	31
fig.28 - Amostra 12. Produtos da patina. Produto de cobre com oxigénio e cloro possivelmente <i>atacamite</i> .....	31
fig.29 - Amostra 4. Produtos da patina identificados como gesso. (a) Aspecto geral. (b) Pormenor.....	32
fig.30 - Amostra 13. Produtos de corrosão do chumbo (a) e (c), calcite (b) e (d).....	32
fig.31 - Amostra 51. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal (A=125X).....	34
fig.32 - Amostra 38. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal (A=125X).....	35
fig.33 - Amostra 38. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal (A=125X).....	36
fig.34 - Amostra 51. (a) Imagem observada no MEV com a área onde foi efectuado o "mapa de raios X" assinalada a vermelho. (b) "Mapa de Raios X" e a correspondente imagem MEV.....	37
fig.35 - Amostra 38. Mapa de raios X e a correspondente imagem observada em MEV.....	38
fig.36 - Amostra 38. (a) Imagem do MEV onde foi efectuado o "mapa de Raios X". (b) "mapa de Raios X" e a correspondente imagem MEV.....	39
fig.37 - Amostra 51. "Linescans" em diferentes troços da patina. (a) - Imagens MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans". (b) "Linescans" LS1, LS2, LS3.....	40
fig.38 - Amostra 38. "Linescans" em diferentes troços da patina. (a) Imagem MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans". (b) "Linescans" LS4, LS5, LS6.....	41
fig.39 - Amostra 38. "Linescans" em diferentes troços da patina. (a) Imagens MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans". (b)"Linescans" LS7, LS8.....	42



# CORROSÃO DAS ESTÁTUAS DE BRONZE DO MONUMENTO AO MARQUÊS DE POMBAL EM LISBOA

## 1 - INTRODUÇÃO

Falar da corrosão de estátuas é falar da deterioração, por vezes severa, de obras de arte representativas da cultura e da história de um povo. Para intervir eficazmente na conservação deste património é essencial a compreensão dos fenómenos de corrosão existentes, que permita o estabelecimento dos tratamentos e materiais mais correctos para utilização na conservação ou no restauro das obras de arte danificadas.

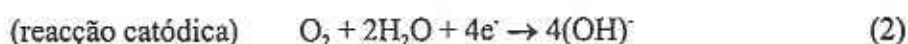
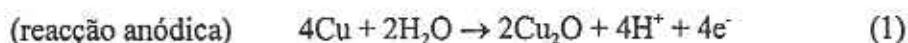
Devido à sua boa resistência à corrosão, o cobre e as suas ligas, entre elas o bronze e o latão, têm sido usados desde a antiguidade no fabrico de esculturas, peças e monumentos arquitectónicos. O bom desempenho destas ligas metálicas, nomeadamente na atmosfera, resulta de se poder formar à sua superfície uma camada de produtos de corrosão com propriedades protectoras, vulgarmente designada por *patina*. À medida que se vai formando esta camada, a velocidade de corrosão reduz-se. As patinas, além do efeito protector, têm também efeitos estéticos devido à sua cor e textura. Actualmente, o aumento da poluição atmosférica origina a formação de patinas com composições menos protectoras e produz alterações nas patinas já existentes, modificando-lhes a sua capacidade de protecção do metal, favorecendo a corrosão. Assim, verifica-se que muitos monumentos começaram nas últimas décadas a apresentar fenómenos de corrosão mais intensos, conduzindo nalguns casos à sua degradação ainda que localizada.

### 1.1 - Formação dos produtos de corrosão dos bronzes

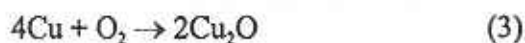
A natureza dos produtos de corrosão de um metal, num determinado ambiente vai depender fundamentalmente das características desse ambiente e da composição do metal. O bronze, liga de cobre e estanho, é o tipo de liga mais comum em estatuária. Os bronzes tradicionalmente usados contém cerca de 90% de cobre e 10% de estanho, mas outros elementos, como o zinco, o chumbo, o alumínio e a prata, que são adicionados para melhoria

das propriedades mecânicas, podem também estar presentes em pequenas quantidades[4]. Os principais produtos de corrosão dos bronzes e dos latões, são naturalmente semelhantes aos produtos de corrosão do cobre, uma vez que são ligas de cobre.

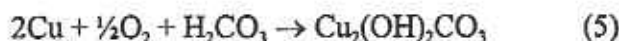
Segundo vários especialistas[1, 2, 4, 8, 9], nos períodos iniciais de exposição formam-se óxidos de cobre, *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$  - de cor vermelha a castanho) e *tenorite* ( $\text{CuO}$  - mais raro e de cor negra) e a superfície das ligas de cobre adquire um tom castanho-avermelhado uniforme. A formação da *cuprite* dá-se segundo o processo electroquímico:



correspondendo-lhe a reacção global:



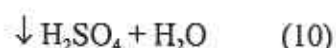
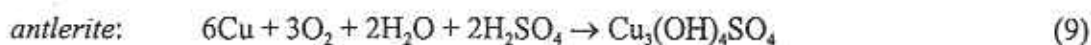
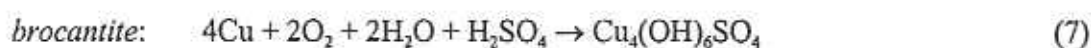
Os óxidos de cobre têm características protectoras e, não havendo poluição ou se a atmosfera for muito seca, a superfície do cobre manterá o tom escuro durante muitos anos. Em atmosferas não poluídas mas húmidas, ao fim de alguns anos, forma-se o carbonato básico *malaquite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), de cor verde escura, por reacção com o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do ar, segundo as reacções:



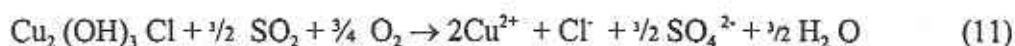
Nas atmosferas poluídas (ambientes urbanos e industriais) onde existe contaminação por dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), formam-se preferencialmente sulfatos básicos de cor verde, como a *brocantite* ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) e a *antlerite* ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) (equações 7 e 9). Em atmosferas altamente poluídas e húmidas forma-se o sulfato não básico, *calcantite* ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (equação 10), de cor azul [ 9-12 ].

Os sulfatos básicos são aderentes, proporcionando alguma protecção, mas a *calcantite* é muito solúvel na água, sendo removida pela chuva, provocando o desaparecimento da patina e favorecendo a progressão da corrosão.





Na presença de cloretos (zonas marítimas) formam-se ainda cloretos de cobre, sendo o mais comum a *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), de cor verde. Os cloretos básicos são medianamente estáveis e conferem alguma protecção ao metal. Os outros não são protectores, como é o caso do cloreto cuproso, *nantoquite* ( $\text{CuCl}$ ), designado por "cancro do bronze", cuja hidrólise dá origem a *paracatamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) e a *cuprite*, que são produtos mais volumosos, provocando rapidamente a degradação das patinas, dando origem à formação de picadas de cor verde-maçã da paracatamite. Nas atmosferas marítimas e poluídas com  $\text{SO}_2$ , os sulfatos predominam sobre os cloretos nos produtos de corrosão [10,16], tendo sido sugerido em [9] que isso se deve à conversão dos cloretos básicos de cobre em sulfatos e cloretos solúveis, pela acção do  $\text{SO}_2$  depositado:



Desta reacção pode resultar a ocorrência de corrosão por picadas, uma vez que dá origem à formação do cloreto de cobre solúvel.

Podem ainda formar-se outros produtos de corrosão do cobre como: sulfuretos, nitratos, fosfatos e compostos orgânicos e ainda produtos minoritários resultantes da corrosão dos outros elementos da liga, como por exemplo: óxidos e hidróxidos ou cloretos de zinco e óxidos de estanho ou de chumbo (de cor branca). É frequente que as patinas não revelem as verdadeiras cores dos produtos de corrosão devido à deposição de poeiras, constituídas em geral por

quartzo, partículas de poluição atmosférica como o negro de fumo e outros elementos metálicos existentes no ar.

Deste modo será de esperar que os produtos de corrosão que compõem as patinas do bronze sujeito à exposição atmosférica, se distribuam de um modo geral, por duas camadas mais ou menos distintas: a mais interior, em contacto com o metal, de *cuprite*, eventualmente com alguns cloretos de cobre; a mais exterior, geralmente de espessura mais fina, de óxidos, sulfatos, cloretos básicos e carbonatos (fig.1(A)). Nos locais onde ocorre a destruição localizada da patina verifica-se que a distribuição de cloretos ocorre ao longo da espessura[6] (fig.1(B)).

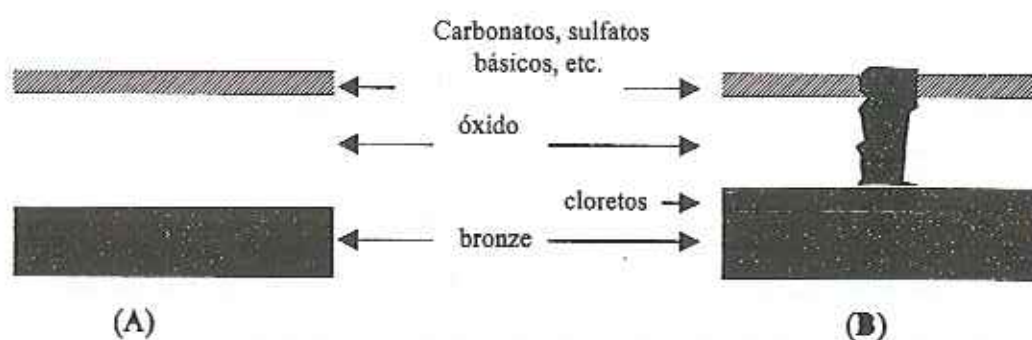


fig.1 - esquema das camadas de patinas de bronze; (A) sem cloretos nas camadas interiores; (B) com cloretos nas camadas interiores e a sua hidrólise.[6]

No Quadro I descrevem-se algumas características dos produtos de corrosão mais comuns das ligas de cobre.

Quadro I - Produtos de corrosão que se formam em bronzes expostos à atmosfera[6]

PRODUTOS DE CORROSÃO	DESCRIÇÃO
<b>Óxidos de Cobre</b> * <i>Cuprite</i> ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )	óxido cuproso, a sua cor pode variar do vermelho ao laranja, normalmente encontra-se recoberto por uma camada superficial de outros produtos (carbonatos e sulfatos básicos, de cor verde). A camada de <i>cuprite</i> é posta em evidência retirando mecânicamente as camadas superficiais de patina verde. Quando observada ao microscópio metalográfico em luz polarizada, a <i>cuprite</i> aparece de cor vermelha e aparece cor turquesa pálido à luz normal.
* <i>Tenorite</i> ( $\text{CuO}$ )	óxido cúprico, de cor negra, este óxido raramente é encontrado.

Quadro I (Continuação) - Produtos de corrosão que se formam em bronzes expostos à atmosfera[6]

PRODUTOS DE CORROSÃO	DESCRIÇÃO
<p><b>Carbonatos de Cobre</b></p> <p>* <i>Malaquite</i> (<math>\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3</math>)</p> <p>* <i>Azurite</i> (<math>\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2</math>)</p>	<p>Apresenta-se sob a forma de uma camada lisa ou irregular, de cor verde escuro, sendo um constituinte da patina com características protectoras e considerado esteticamente agradável.</p> <p>de composição muito semelhante à <i>malaquite</i>, mas de cor azul, é muito pouco vulgar e geralmente encontra-se na forma de agregados cristalinos aderentes à <i>malaquite</i>.</p>
<p><b>Sulfatos de Cobre</b></p> <p>* <i>Brochantite</i> (<math>\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6</math>)</p> <p>* <i>Antlerite</i> (<math>\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4</math>)</p> <p>* <i>Calcantite</i> (<math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math>)</p>	<p>é o principal composto verde que vulgarmente se encontra nos bronzes após algum tempo de exposição ao ar e geralmente está associado a um substrato de <i>cuprite</i>.</p> <p>cor e características análogas às da <i>brochantite</i>.</p> <p>de cor azul, resulta da transformação da <i>brochantite</i> na presença de um elevado grau de acidez atmosférica (ambientes muito poluídos com gases <math>\text{SO}_2</math>). Como este é um composto muito solúvel na água da chuva, as patinas por ele constituídas desgastam-se muito rapidamente.</p>
<p><b>Cloretos de Cobre</b></p> <p>* <i>Atacamite</i> (<math>\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}</math>)</p> <p>* <i>Paracatamite</i> (<math>\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}</math>)</p> <p>* <i>Nantoquite</i> (<math>\text{CuCl}</math>)</p>	<p>de cor que pode variar do verde esmeralda ao verde escuro translúcido, aparece frequentemente sob a forma de agregados microcristalinos ou de camada compacta.</p> <p>de cor verde-maçã, apresenta-se sob a forma de depósitos pulvulentos e resulta da transformação, por hidratação, do cloreto cuproso <i>nantoquite</i>.</p> <p>encontra-se sob a forma de uma camada cinzento-claro misturado com uma camada de <i>cuprite</i> e de <i>atacamite</i>. A <i>nantoquite</i> transforma-se, na presença de humidade, em <i>cuprite</i> e <i>paratacamite</i> com a formação de eflorescência superficial e a consequente desagregação progressiva das diferentes camadas da patina em que este composto está presente. É por isto designado o "cancro do bronze". Para a conservação da peça há que removê-lo mediante processos químicos ou electroquímicos.</p>

Quadro I (Continuação) - Produtos de corrosão que se formam em bronzes expostos à atmosfera[6]

PRODUTOS DE CORROSÃO	DESCRIÇÃO
<b>Sulfuretos de Cobre</b> * <i>Covelite</i> (CuS), <i>calcocite</i> (Cu <sub>2</sub> S), sulfuretos vários (Cu <sub>x</sub> S <sub>y</sub> )	são de cor negra que pode variar até ao castanho, resultam da reacção com o H <sub>2</sub> S presente na atmosfera ou na água.
<b>Outros compostos de Cobre</b> * <i>Nitratos básicos</i> (Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) * <i>Libetenite</i> (Cu <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)) * <i>Oxalatos, Formiatos</i>	compostos menos frequentes, que se podem formar sob condições particulares.
<b>Compostos de Estanho</b> * <i>Cassiterite</i> (SnO <sub>2</sub> )	óxido de estanho que se apresenta sob a forma de pó branco microcristalino.
<b>Compostos de Chumbo</b> * <i>Litarge</i> (PbO) * <i>Platnerite</i> (PbO <sub>2</sub> )  * <i>Ideocerussite</i> (Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )  * <i>Cerussite</i> (PbCO <sub>3</sub> )  * <i>Anglesite</i> (PbSO <sub>4</sub> )	cor rosa-salmão ou amarelo placas castanho escuro.  carbonato básico observado sob a forma de camada branca, transforma-se em <i>cerussite</i> na presença de humidade.  é o produto de alteração do chumbo mais comum, forma uma camada branca compacta, e pode aparecer como camada intermédia entre a <i>malaquite</i> e a <i>cassiterite</i> .  forma-se em ambientes ricos em iões SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .

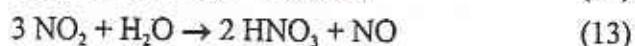
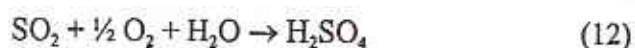
#### *Factores que influenciam a corrosão*

A corrosão das estátuas de bronze na atmosfera é um fenómeno essencialmente electroquímico, cuja ocorrência e desenvolvimento depende de vários factores como a natureza da liga e a agressividade atmosférica. Os parâmetros que caracterizam esta agressividade são fundamentalmente os seguintes:

- *humidade* - A condensação da humidade atmosférica na superfície do metal vai permitir a formação duma película de água sobre o metal. Quanto maior for o

tempo em que a superfície do metal se encontra coberta com a película ou gotículas de água (quanto mais húmido for o clima), mais intensa será a corrosão, uma vez que a película de água constitui o meio electrolítico. A água da chuva tem uma acção essencialmente de lavagem, arrastando consigo não só os produtos de corrosão solúveis, mas também as partículas depositadas.

- *elementos poluentes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S, Cl)* - A presença de espécies agressivas de poluentes na atmosfera vai acelerar a corrosão. Alguns destes elementos, resultam essencialmente da actividade industrial e quando em contacto com a água oxidam-se e por dissolução dão origem a soluções com caracter ácido e portanto agressivas para o metal, como é o exemplo do SO<sub>2</sub> e do NO<sub>2</sub>[6,16], que dão origem respectivamente a ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e a ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>):



estes poluentes gasosos podem já vir dissolvidos na água da chuva (caso das chamadas chuvas ácidas) ou depositarem-se directamente sobre o metal (deposição seca) e dissolverem-se depois na película de humidade quando ela se forma. Neste último caso podem chegar a formar-se soluções ácidas altamente concentradas. Na proximidade do mar existem *iões cloreto (Cl)* na atmosfera que são extremamente nocivos para a maior parte dos metais;

- *teor de partículas sólidas em suspensão* - As partículas sólidas existentes no ar (poeiras, sais, cinzas, etc.) transportadas pelos ventos ou pela chuva vão depositar-se também sobre a superfície do metal. Podem ser ou não de natureza agressiva ou ter a capacidade de adsorver as espécies químicas agressivas existentes na atmosfera. Podem igualmente impedir o desenvolvimento da patina protectora ou reagir quimicamente com ela alterando-a. Para além disto, as partículas sólidas podem ainda ter uma acção erosiva sobre as patinas, desgastando-as.

A morfologia da patina que cobre os bronzes expostos à atmosfera depende ainda, para além do tipo de liga e dos factores ambientais, de factores associados ao modo de exposição:

- *forma e orientação da exposição* - conforme a superfície do bronze se encontra mais ou menos exposta aos ventos, à chuva e aos agentes poluentes, formam-se patinas de diferente composição;
- *posição* - os tempos de residência da água depositada nas superfícies diferem conforme a posição dessa superfície (vertical, inclinada, horizontal);
- *período inicial de exposição* - as condições ambientais no início da exposição determinam a formação inicial de produtos de corrosão com características protectoras.

A corrosão galvânica é outro tipo de corrosão que pode afectar as estátuas ou outros elementos arquitectónicos construídos em materiais metálicos. Resulta do contacto entre dois metais com diferentes potenciais electroquímicos. Neste caso ao formar-se uma película de água que permite a passagem de corrente eléctrica entre os dois metais, o metal *menos nobre* corroer-se-á preferencialmente, tendo um comportamento anódico, enquanto que o metal *mais nobre* tem um comportamento catódico, permanecendo inalterado. Um exemplo desta situação é o caso referido em [22] em que durante os trabalhos de restauração duma estátua em bronze, foi necessário substituir os suportes em aço usados para sustentar a estátua, por se encontrarem num estado de corrosão avançada, dado que o ferro é menos nobre que o cobre .

## 1.2 – Descrição geral do monumento ao Marquês de Pombal

Este monumento (fig.2) é constituído pela estátua em bronze do Marquês de Pombal, acompanhado dos alegóricos leão e serpente, com cerca de 9 metros de altura, orientada para Sul e que assenta a cerca de 30 metros de altura sobre um pedestal em pedra, com vários conjuntos de estátuas alegóricas na base. Estes conjuntos de estátuas são todos em pedra, excepto um, também em bronze, composto por duas estátuas: uma representando a deusa Minerva que sustenta na mão a segunda estátua, que representa a Vitória (fig.s 3(a) e 3(b)). Nesta última estátua, que era originalmente dourada a folha de ouro, ainda se podem observar restos do dourado (fig.3(b)).

O monumento ao Marquês de Pombal foi inaugurado a 13 de Maio de 1934. Situa-se numa das zonas de Lisboa com maior tráfego automóvel e próximo da zona ribeirinha, o que

aliado à sua elevada cota facilita a exposição também a ventos marítimos, para além da exposição aos agentes de poluição característicos do ambiente urbano.

O presente estudo envolveu apenas as estátuas em bronze tendo incidido especialmente sobre a estátua do Marquês, da qual foi colhido um número elevado de amostras dos produtos de corrosão e da liga metálica. Da estátua da Minerva colheram-se apenas algumas amostras para comparação.



fig. 2 - Estátua do Marquês de Pombal  
(foto posterior aos trabalhos de conservação)



(A)



(B)

fig. 3. (A) Estátua da Minerva com a Vitória. (B) Pormenor da Vitória onde se pode observar restos da película dourada original.



## 2 – EXAME VISUAL DAS ESTÁTUAS DE BRONZE

### Superfície Exterior

A superfície da estátua do Marquês de Pombal apresentava-se totalmente coberta por uma patina formada pelos produtos de corrosão, a qual apresentava variações cromáticas, com vários tons de verde e preto distribuindo-se do seguinte modo:

- nas zonas mais expostas ao sol e à chuva (lados Sul e Oeste) observam-se áreas extensas de patina verde, (fig.s 4 e 5);
- nas zonas mais abrigadas da chuva e onde não há escorrimentos das águas, pluviais ou de condensação, a patina apresenta um tom castanho escuro (zonas cobertas) (fig.6). Nas zonas abrigadas da chuva mas expostas ao vento a patina apresenta um tom preto (fig.7), por vezes preto esverdeado;
- nas zonas abrigadas da chuva mas onde se dá o escorrimento de água, há formação de patina verde sobre a patina preta, definindo estrias correspondentes ao percurso da água (fig.8);
- nas zonas expostas mas pouco batidas pelas chuvas (lados Norte e Este) as áreas cobertas por patina preta são mais extensas que as de patina verde (fig.9);
- pontualmente, observaram-se manchas verdes na patina preta (fig.10) e nas juntas (zonas de união das placas que formam a estátua) (fig.s 11, 13);
- em algumas juntas observavam-se produtos esbranquiçados (fig.12 e 13);
- na perna esquerda, observaram-se produtos cinzentos pastosos que parecem proceder do interior da estátua (fig.14). De baixo da barriga e da juba do leão observaram-se produtos cinzentos pulverulentos (fig.8);

em quase toda a superfície da estátua, existe uma camada de produtos alaranjados sob a patina verde ou preta (fig.15). Esta subcamada é mais espessa nas zonas de patina preta.

Na estátua da Minerva (fig. 3(a)), a patina apresenta em geral um tom preto esverdeado, com várias zonas de escorrimentos e manchas verdes. Esta estátua encontra-se no lado Norte do monumento, mais protegida da chuva.

### **Superfície Interior**

Do interior da estátua do Marquês de Pombal é possível verificar que esta é constituída por várias chapas de bronze vazadas, unidas interiormente com porcas e parafusos em liga de cobre, e sustentadas por um sistema de travessas em bronze, montado no interior (fig.s 16(a) e 16(b)). De notar o uso de pouquíssimos elementos em aço, os quais já apresentam sinais de corrosão (fig. 17). Na base da estátua houve um enchimento com argamassa. As zonas de união entre as chapas, que se designam por juntas, foram preenchidas com solda do lado de fora ou com materiais moldáveis.

As paredes interiores apresentam-se quase totalmente cobertas por produtos cristalinos verde esmeralda resultantes da corrosão do cobre (fig.16) e outros incolores, o que indicia a existência de água no interior da estátua, resultante da condensação ou da entrada de água da chuva. Os produtos verdes escasseiam nas zonas onde aparecem elementos em aço oxidados (fig.17), o que indica uma menor corrosão do cobre nessas zonas devido à corrosão galvânica do aço.

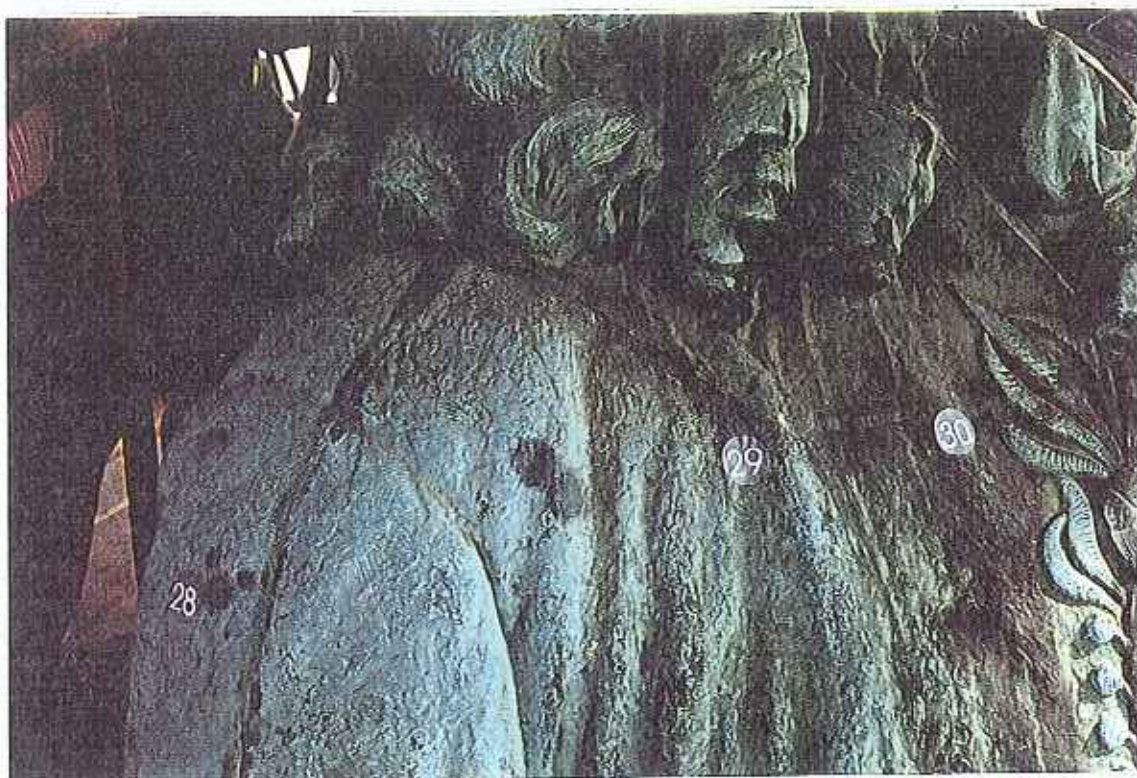


fig.4 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina verde - lado Oeste.



fig.5 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina verde - lado Sul/Oeste.



fig.6 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta (castanho escuro) - Zona inferior coberta.



fig.7 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta nas concavidades - lado Sul.



fig.8 - Estátua do Marquês de Pombal. Zona da barriga do leão. Patina verde sobre a patina preta, no centro, acumulação de produtos cinzentos pulverulentos.

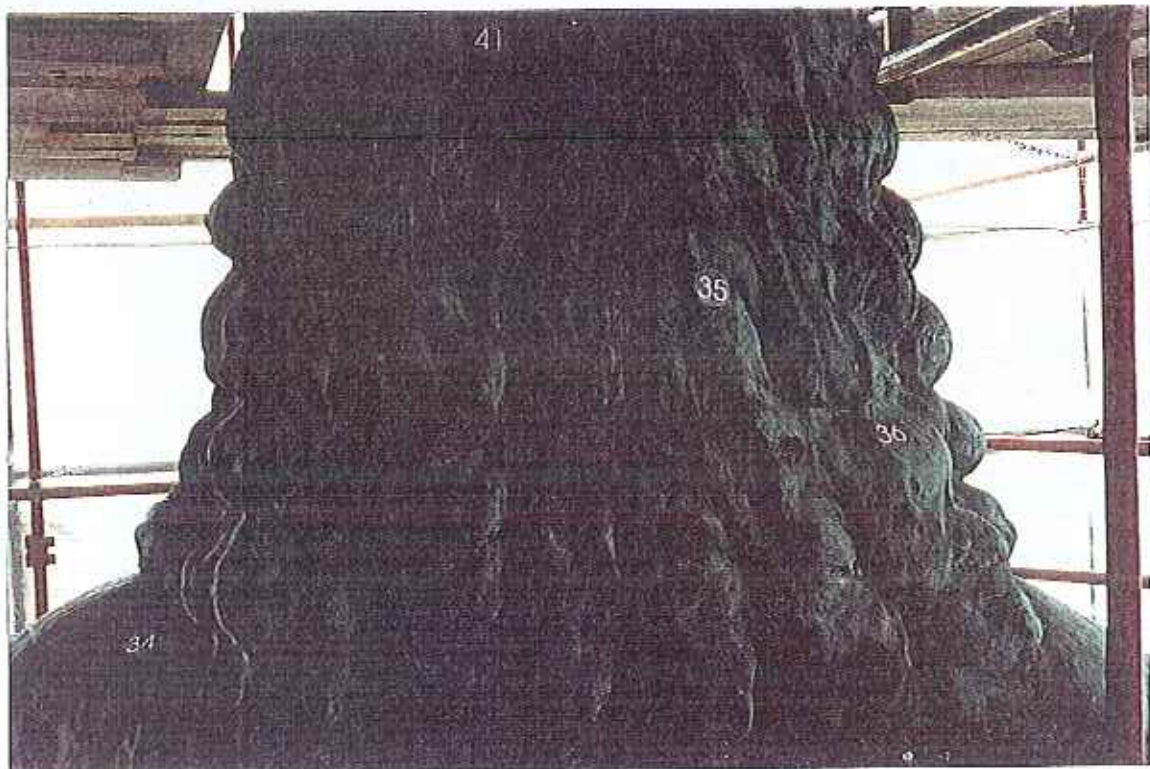


fig.9 - Estátua do Marquês de Pombal. Patina preta e verde - lado Norte.

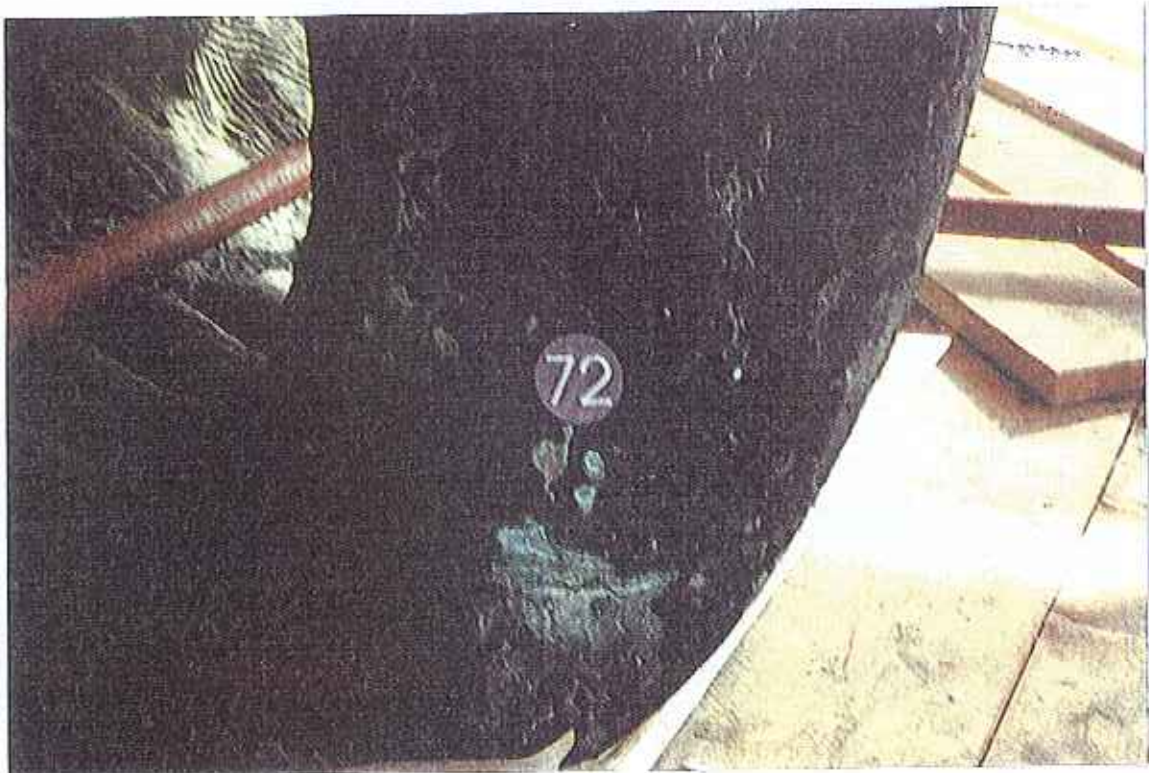


fig.10 - Estátua do Marquês de Pombal. Mancha verde numa zona de patina preta.



fig.11 - Estátua do Marquês de Pombal. Manchas verdes localizadas ao longo de uma junta.



fig.12 - Estátua do Marquês de Pombal. Produtos brancos e verdes na zona de uma junta.

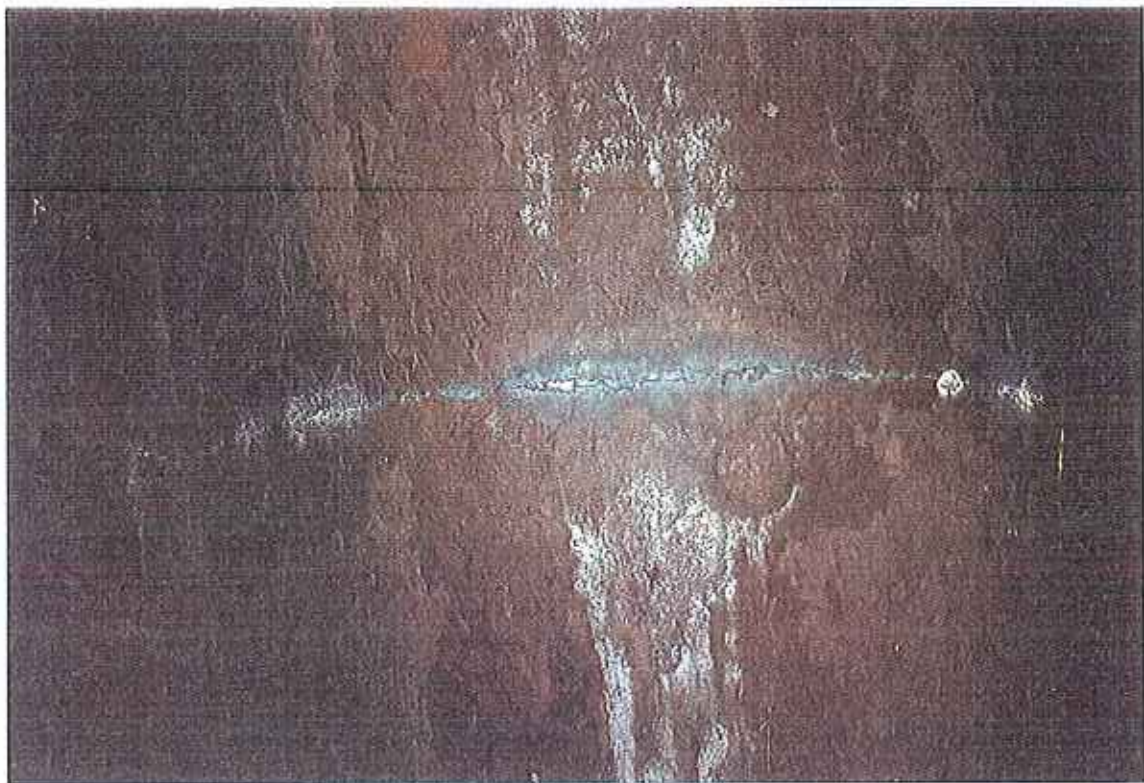


fig.13 - Estátua do Marquês de Pombal. Produtos brancos e verdes localizados ao longo de uma junta.

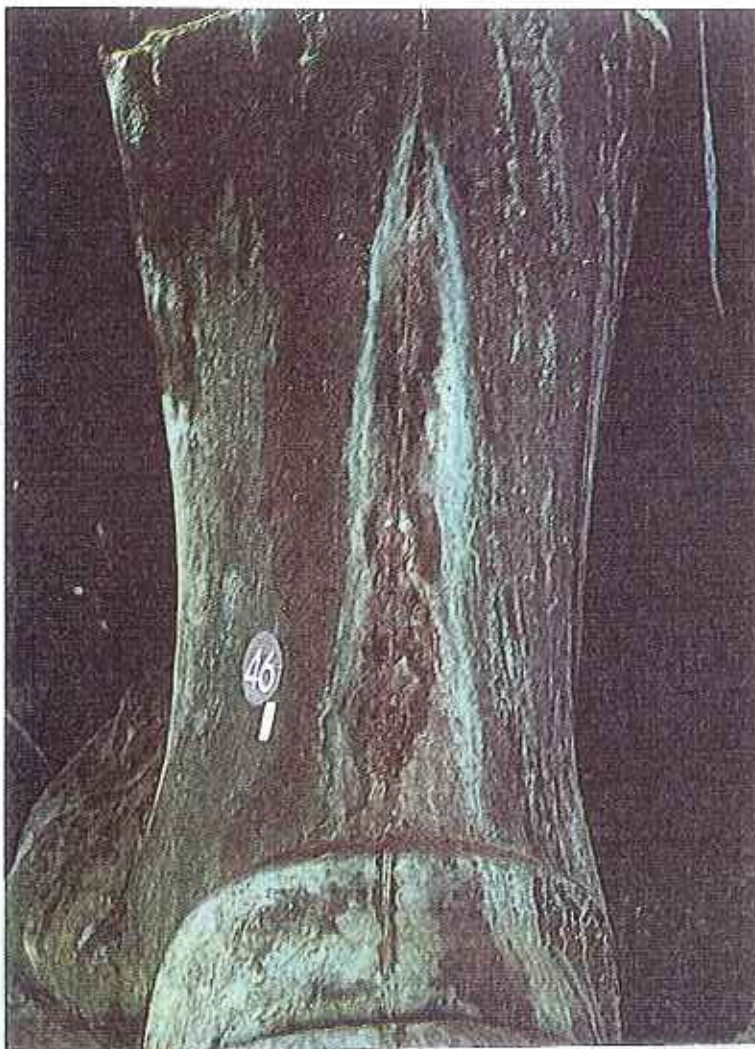


fig.14 - Estátua do Marquês de Pombal. Ao longo da junta vertical observam-se uns produtos cinzentos, pastosos.

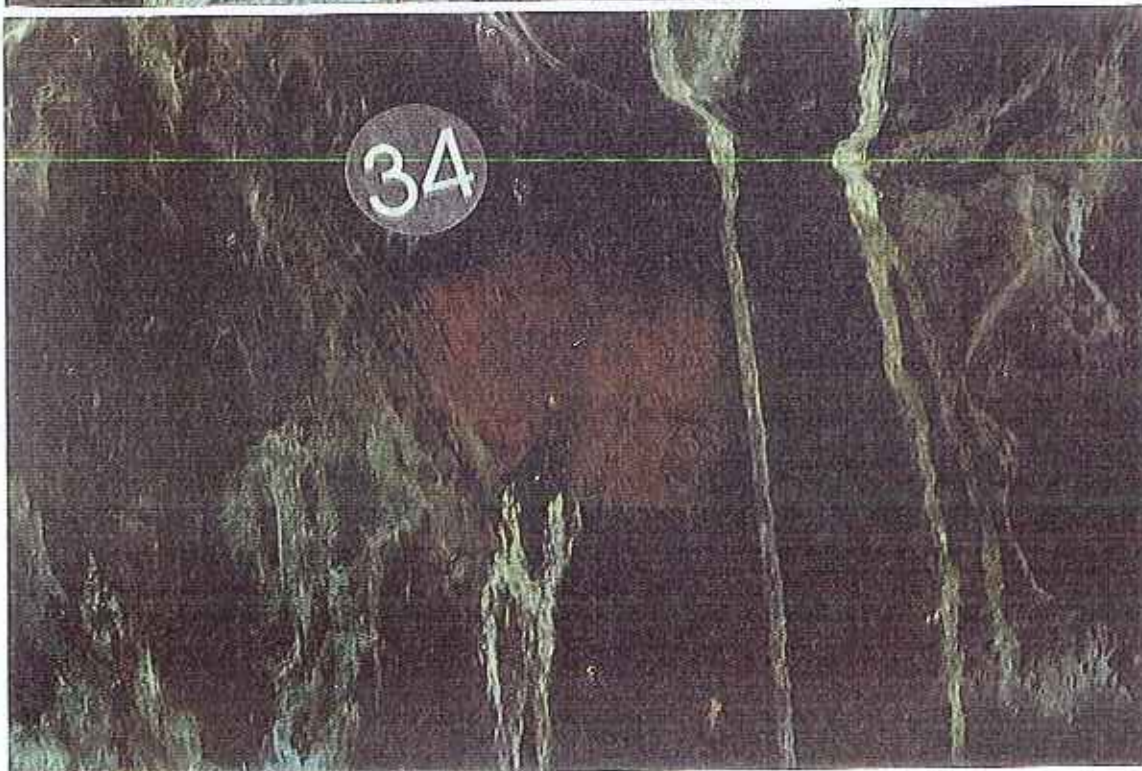
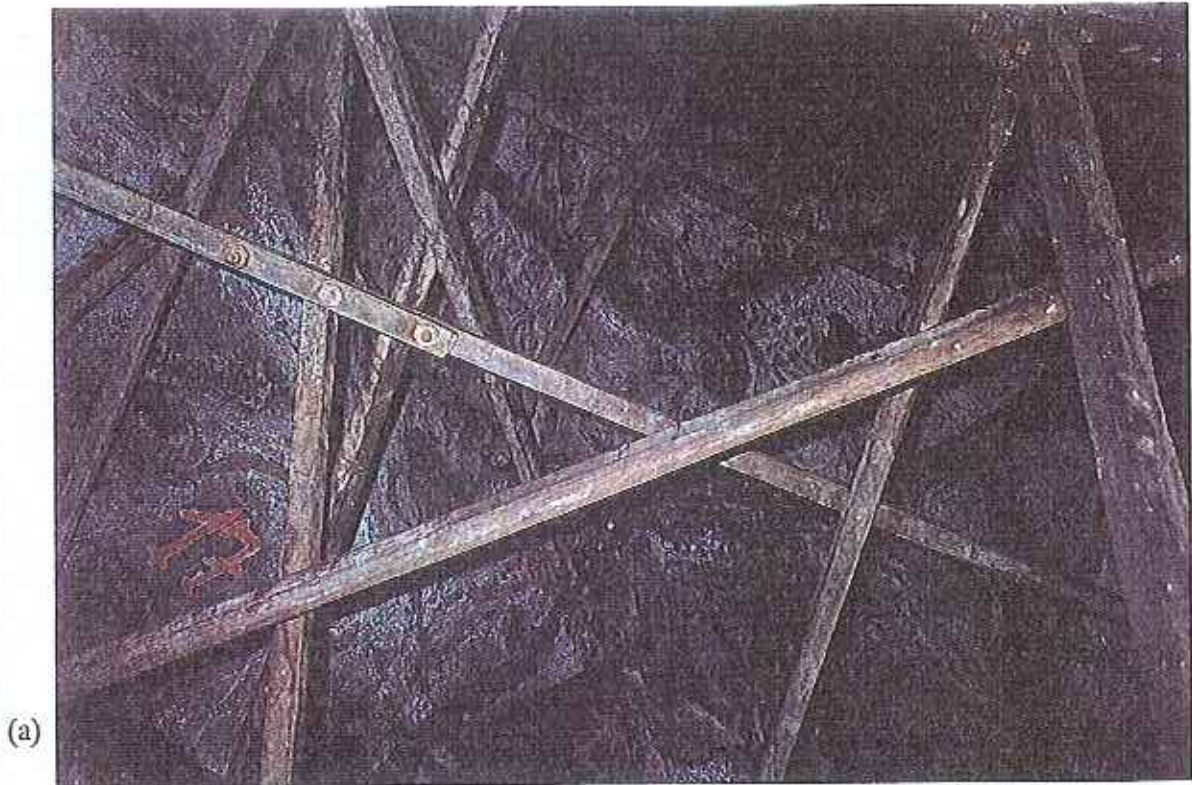
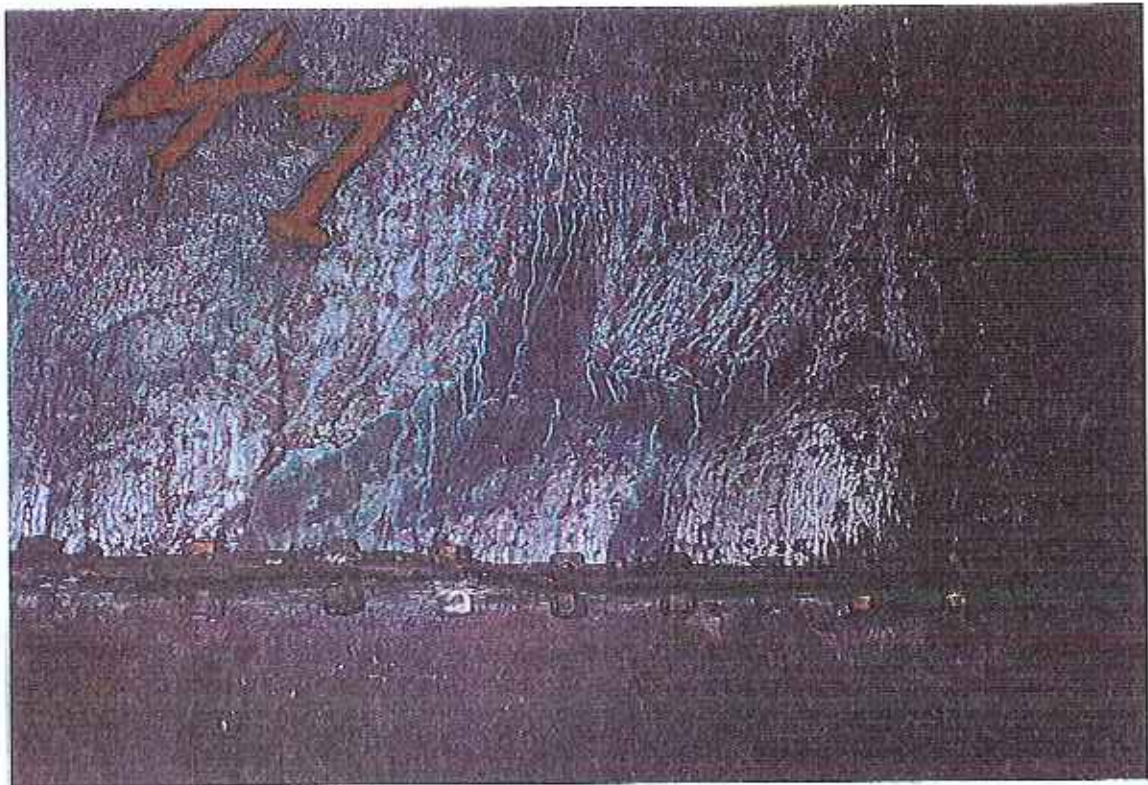


fig.15 - Estátua do Marquês de Pombal. Camada de produtos cor-de-laranja visível após remoção da camada exterior da patina.





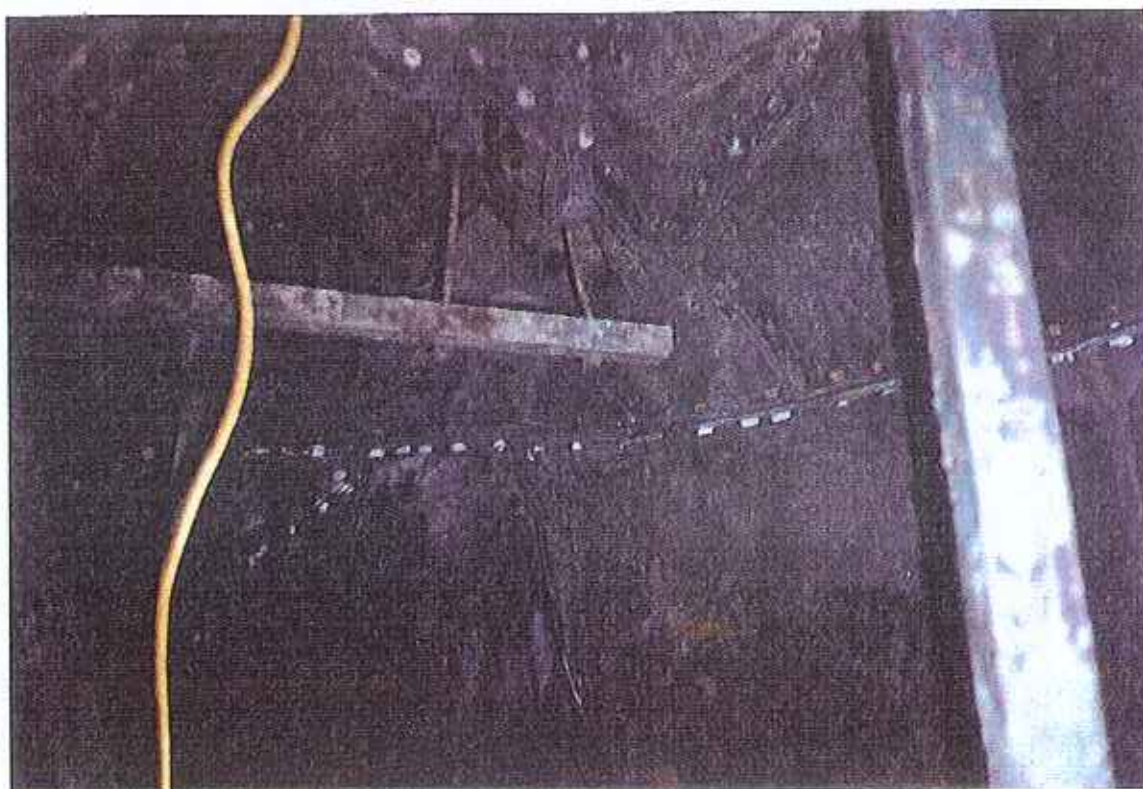
(a)



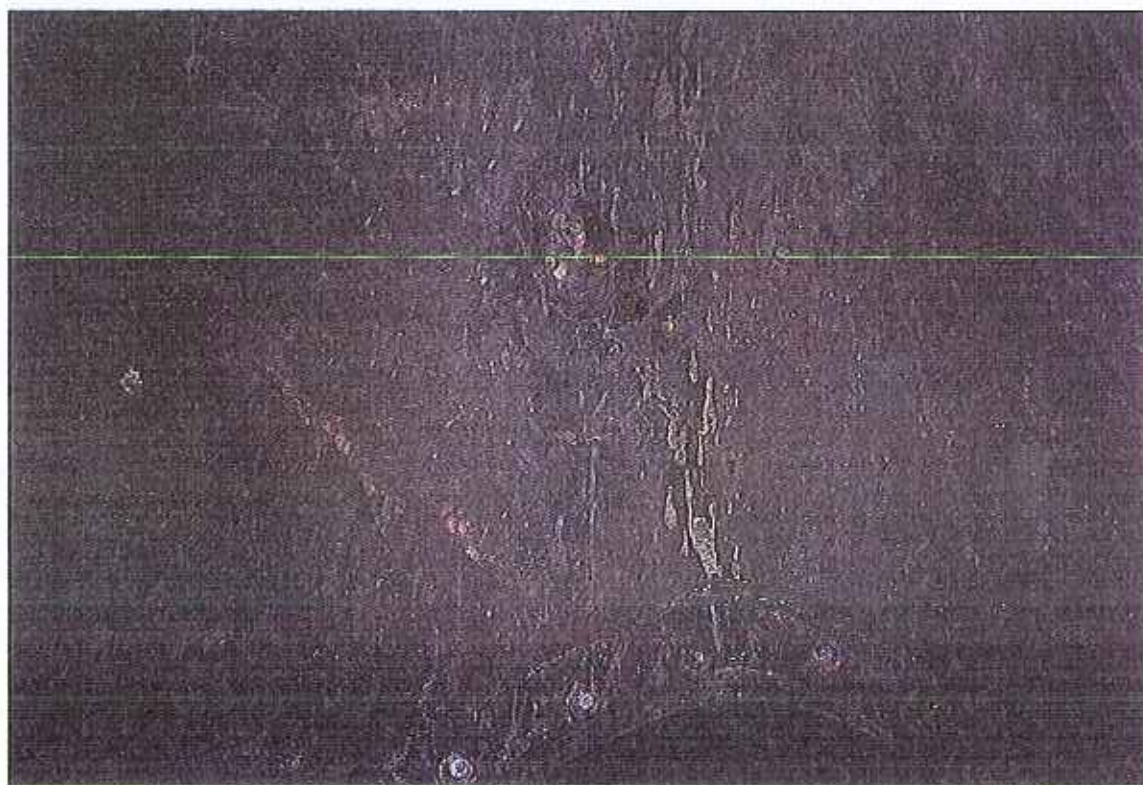
(b)

fig.16 - Interior da estátua do Marquês de Pombal.

(a) Pormenor da armação interior em bronze . (b) Pormenor da ligação das placas com parafusos, note-se a existência do produto de corrosão de cor verde-esmeralda.



a)



b)

fig.17 - Interior da estátua do Marquês de Pombal.

a) Elementos de aço de fixação com sinais de corrosão. b) Pormenor de uma zona com produtos de oxidação do aço.

### 3 - ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DA LIGA METÁLICA

A análise da composição química da liga metálica das estátuas de bronze e a observação da sua microestrutura, foram efectuadas em várias amostras da liga, constituídas por pequenos troços metálicos, retirados em diferentes pontos das estátuas, como se indica nas figuras seguintes:

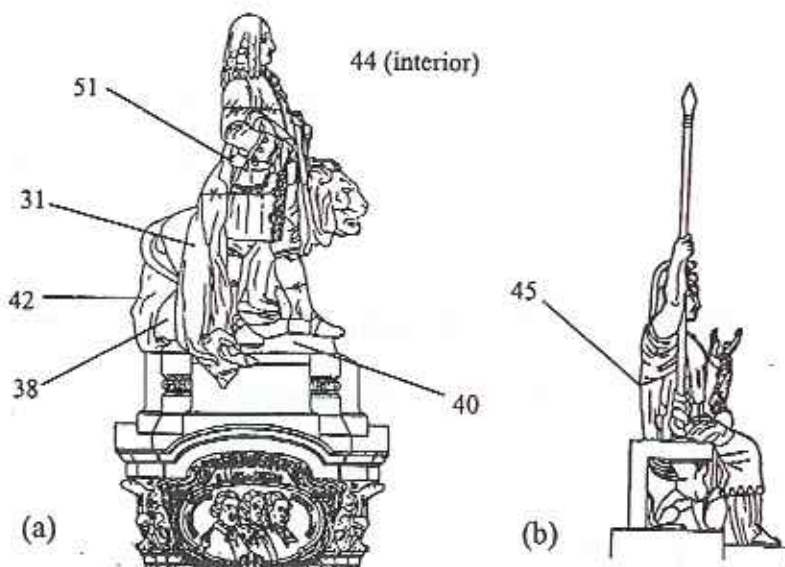


fig.18 - localização das amostras de liga metálica colhidas nas estátuas do Marquês de Pombal (a) e da Minerva (b).

#### 3.1 - Composição química do bronze

Para identificação da composição química, foram efectuadas análises semiquantitativas utilizando um sistema de microanálise de raios X por dispersão de energia acoplado ao microscópio electrónico de varrimento (MEV-AXDE). Estas análises permitem identificar o tipo de bronze e verificar se existem diferenças entre a liga usada em cada estátua e, no caso da estátua do Marquês, verificar se existem diferenças significativas na composição das várias chapas que constituem esta estátua.

Os resultados obtidos por este método apresentam-se no Quadro II, onde se indicam os valores máximos e mínimos em percentagens dos elementos da liga, relativos às médias obtidas em 5 determinações em cada amostra.

Quadro II - Composição química elementar (em %) obtida por MEV-AXDE

Elementos		Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Ag	Si	Fe	As
Estátua M.Pombal	Max	90.5	10.3	- <sup>1</sup>	2.1	0.9	0.3	0.2	0.3	0.8
	Min	87.7	7.1	- <sup>1</sup>	0.9	0.4	0 <sup>2</sup>	0 <sup>2</sup>	0 <sup>2</sup>	0 <sup>2</sup>
Estátua Minerva	1 amostra	84.8	4.5	3.4	5.2	0.6	0 <sup>2</sup>	0.2	0 <sup>2</sup>	0.0 9

1: elemento não detectado; 2: o elemento existe mas em quantidade inferior ao erro do método de análise

Adicionalmente, efectuou-se na amostra 44, a determinação dos teores de alguns destes elementos por espectrografia de absorção atómica (AA). Estes resultados são apresentados no Quadro III.

Quadro III - Resultados da análise química por AA da amostra 44

Elemento	Teor médio (%)
Cu	89.8
Sn	7.5
Pb	0.6
Al	0.04
Ag	0.006

A comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas, para a mesma amostra, confirma que nestes casos a microanálise semi-quantitativa por MEV-AXDE dá resultados semelhantes aos obtidos em AA para os elementos presentes em maior quantidade. Deste modo pode utilizar-se a técnica de MEV-AXDE para verificar se a composição das ligas é semelhante. No Quadro seguinte apresentam-se os valores máximo e mínimo dos teores dos diferentes elementos químicos, que foram obtidos nas análises por AA efectuadas num outro conjunto de amostras da liga metálica da estátua do Marquês de Pombal, recolhidas por Pichler e Haiden[15]:

Quadro IV - Valores máximos e mínimos (em %) da composição química da liga obtidos por análise por AA [15]

Elementos		Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As
Marquês Pombal	max	94.29	8.66	0.706	0.377	0.070	0.204	0.097	0.162	0.723
	min	90.01	4.79	0.285	0.035	<0.01	0.093	0.057	0.055	<0.10
Minerva	max	87.89	4.10	2.044	5.037	0.253	0.082	0.054	0.107	0.893
	min	87.79	4.09	1.686	4.949	0.150	0.077	0.051	0.087	0.625

Foram ainda detectados nestas análises Bi, Co, Au e Cd em percentagens de: 0.047 a <0.025 para o Bi, <0.005 para o Co, <0.01 para o Au e <0.001 para o Cd.

Os três conjuntos de resultados apresentados nos Quadros II a IV mostram que o bronze utilizado na estátua do Marquês de Pombal é uma liga "binária" essencialmente constituída por cobre (Cu) e estanho (Sn), enquanto que o da Minerva é uma liga "quaternária" de cobre (Cu), estanho (Sn), Zinco (Zn) e Chumbo (Pb). Verifica-se também que não existem diferenças na composição das ligas das diferentes amostras retiradas da estátua do Marquês.

### 3.2 - Observação da microestrutura do bronze

Foram observadas no microscópio metalográfico duas das amostras da liga de cobre após ataque adequado para revelação da microestrutura. Nas figuras seguintes apresentam-se alguns dos aspectos observados numa amostra da estátua do Marquês (fig.19) e numa amostra da estátua da Minerva (fig.20). A microestrutura das ligas de cobre utilizadas nas duas estátuas é do tipo dendrítico, sendo visíveis algumas inclusões de chumbo particularmente na microestrutura da estátua Minerva (fig. 20).

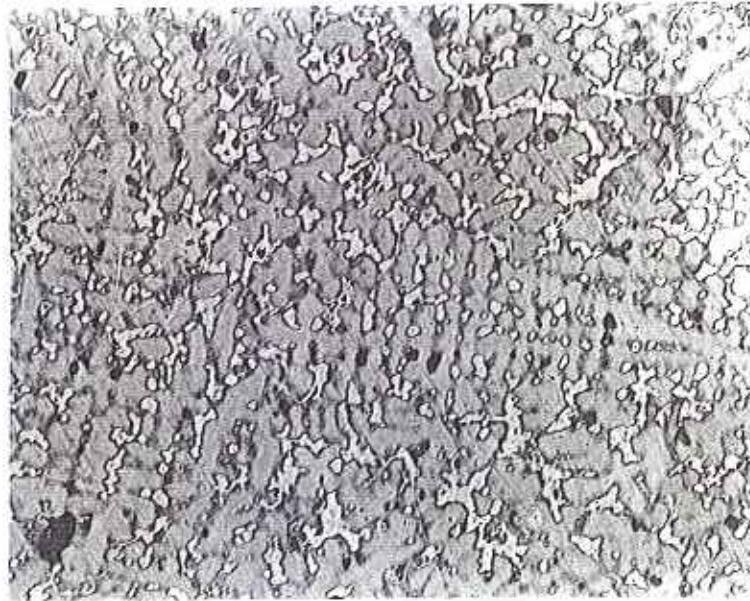


fig. 19 - Microestrutura do bronze da estátua do Marquês de Pombal

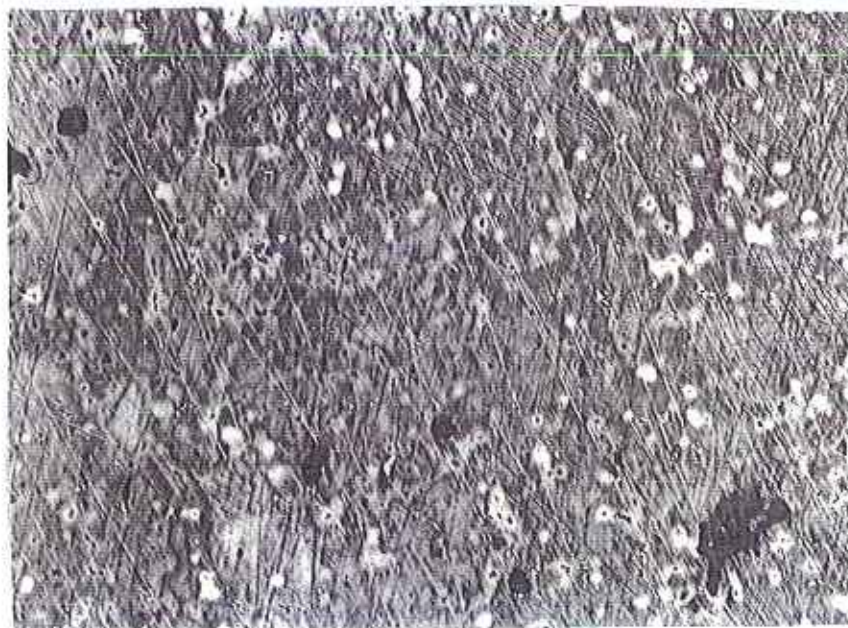


fig. 20 - Microestrutura do bronze da estátua de Minerva

#### 4 - ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO QUE CONSTITUEM A PATINA

A composição química e mineralógica dos produtos de corrosão que compõem a patina das estátuas do Marquês e da Minerva, foi determinada em diferentes amostras, colhidas em zonas representativas dos diversos aspectos observados. A localização destas amostras é indicada nas figuras seguintes:

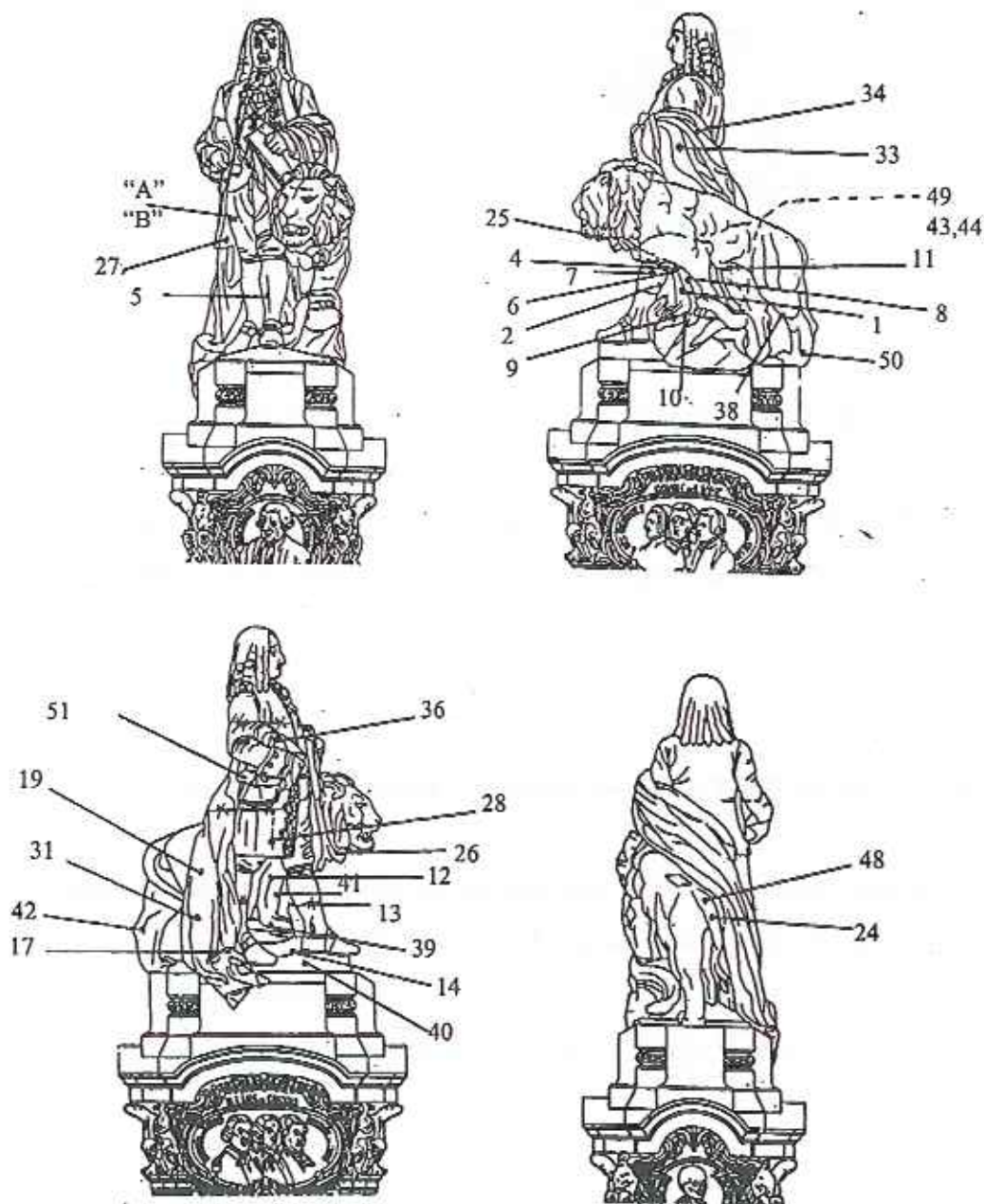


fig. 21 - Localização das amostras de patina da estátua do Marquês de Pombal

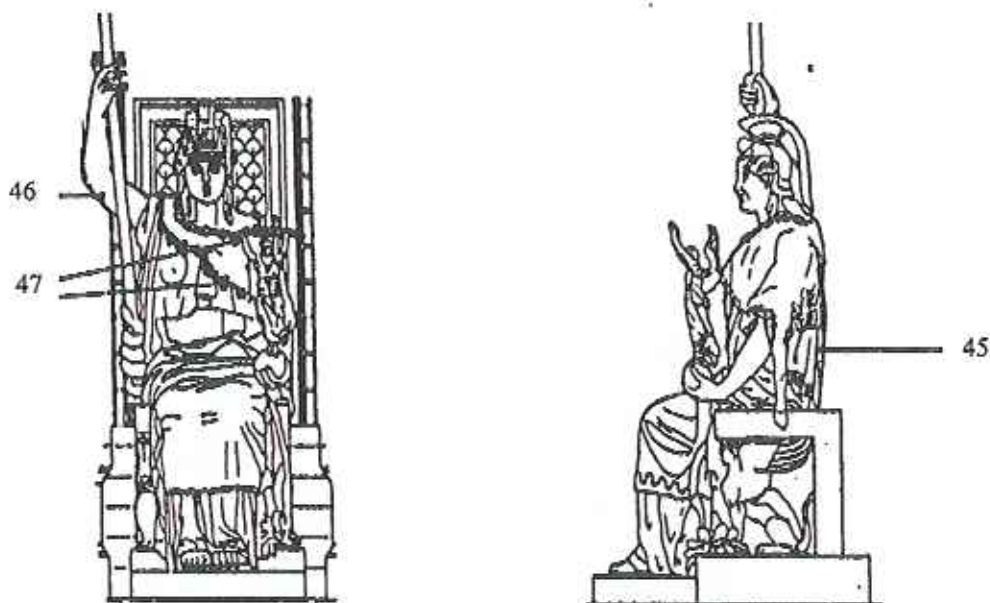


fig. 22 - Localização das amostras de patina da estátua da Minerva

No Quadro V indica-se o aspecto das amostras colhidas assim como o aspecto cromático da patina existente nos locais e mais alguns detalhes sobre os locais de recolha dessas amostras.

#### 4.1 - Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão

A análise química elementar das amostras de patina foi efectuada por MEV-AXDE. A composição mineralógica foi determinada por análise difractométrica de raios X (DRX) num número restrito de amostras representativas dos vários aspectos cromáticos da patina. Nos quadros VI e VII são apresentados os resultados obtidos por estes métodos.



Quadro V - Descrição do aspecto das amostras de produtos de corrosão colhidas (fig.21 e 22)

Amostra	DESCRIÇÃO (com indicações da localização)	
1	pós verde-azulado (junta)	
4	pós pulvurentos cinzento escuro (sob a barriga do leão, fig.8)	
5	pós pretos, pastosos (junta da perna, fig.14)	
6	pós preto-esverdeado (sob a barriga do leão, fig.8)	
7	pós castanho-alaranjado (patina preta)	
8	pós preto e verde-azulado (patina preta com manchas verdes)	
9	pós verde-azulado (mancha verde)	
10	pós verde-azulado (mancha verde)	
11	pós verdes e pretos (sob a barriga do leão)	
12	pós verde-azulado (picadas sob a barriga do leão)	
13B	Placa preto-esverdeado - exterior (fig.12), lado interior - pós brancos e alaranjados	
14	pós verde-amarelado (patina verde)	
17	pós cinzento-esverdeado (patina verde)	
19	pós verde-claro (patina verde)	
24A	pós castanho-alaranjado (patina preta)	
24B	pós verde-amarelado (patina verde)	
25	pós verde-claro (patina verde)	
27	pós castanho-alaranjado (patina preta)	
28	pós castanho-alaranjado (patina preta)	
33	pós branco-cinza (junta)	
34	pós verde-claro (patina verde)	
36	pós verde-claro (patina verde)	
39	pós verde-azulado (junta)	
48	pós verde-azulado e branco (patina verde)	
49	pós verdes (patina verde do interior, fig.16)	
50	pós verde-amarelado (mancha verde, fig.10)	
"A"	pós verde-azul e pretos (sob a barriga do leão, obtidos após a lavagem com água)	
"B"	pós preto-acastanhado (camada exterior da patina preta)	
"C"	pós laranja-acastanhado (camada interior da patina preta)	
MNERVA	46	pós castanho-alaranjado (patina preta)
	47	pós verde-claro (patina verde)

Os valores apresentados no Quadro VI resumem os resultados das microanálises semi-quantitativas efectuadas por MEV-AXDE em todas as amostras referidas no quadro anterior, tendo-se agrupado os resultados das amostras retiradas em zonas da patina de aspecto semelhante. (Em anexo apresentam-se estes resultados discriminados por amostra)

Quadro VI - Composição química elementar dos produtos de corrosão obtida por MEV-AXDE

Cor dos produtos de corrosão	Composição química (teores máximos e mínimos, em %)
Verde	Cu: 42 – 28 O: 49 – 34 Sn: 14 - 0,6 S: 4,8 – 0,4 Cl: 6,4 – 0,6 Fe, Al, Si, Ca, K, P, Pb: 3,5 – 0
Preto	Cu: 61 – 49 O: 38 – 27 Cl: 6,4 – 4,1 S: 1,9 – 0,6 Sn, Fe, Al, Si, Ca, K, P, Pb: 1,8 – 0
Manchas verdes sobre a patina preta	Cu: 50 – 33 O: 50 – 39 Cl: 11 – 0,3 S: 4,4 – 0 Al, Si, Ca, K, P, Pb, Sn: 3,8 – 0
Branco	Pb: 57 – 18 O: 52 – 31 Al, Si, Cu : 5 – 0,3
Verde-esmeralda	Cu: 50 – 45 O: 51 – 35 Al: 7 – 0,6 Si: 3,9 – 1,9

Quadro VII - Resultados da análise por DRX dos produtos da patina

AMOSTRAS	1	7	10	11	12	13	14	17	25	27	34	46	47	48	49	50	A	B	C
Cuprite: $\text{Cu}_2\text{O}$	**	**		**	**			**	v	**	**	**	*	v		*		**	**
Malaquite: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	**				*										**				
Brochantite: $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$			**		**		**	*		*	**	*	**	**		**		v	v
Antlerite: $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$		v																v	v
Atacamite: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$			**	**					**	*	*	*					**	v	v
Nantoquite: $\text{CuCl}$		v		**		v		*			v	v						v	v
$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$		**															**		
Chalcocite: $\text{Cu}_2\text{S}$														v					
Covelite: $\text{CuS}$			**																
Anilite: $\text{Cu}_7\text{S}_4$				v			v									v			
Sulfuretos vários: $\text{Cu}_x\text{S}_y$													*						
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$									v			v							
$\text{PbCO}_3$ , $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\cdot\text{OH}$ , $\text{PbO}$ , $\text{PbSi}_2\text{O}_7\cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$						**													
$\text{SnO}_2$		v		v					v	v	v	v				v			
$\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$														v		v			
$\text{Cu}_4\text{SnS}_4$														v					
Gesso: $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$									**										
Calcite: $\text{CaCO}_3$						**													
$\text{Ca}(\text{OH})_2$																			
Quartzo: $\text{SiO}_2$		v	*	*		v	*	**	*	*	*		v	v	*	*	v	v	v

\*\* - em maior proporção \* - menor proporção v - vestígios

<sup>o)</sup> O aspecto do difractograma indica que se trata de um material mal cristalizado

## 4.2 - Observação dos produtos de corrosão ao microscópio electrónico de varrimento (MEV)

Nas fig.s 23 e 24 apresentam-se os aspectos observados no MEV e os respectivos espectros com os resultados da microanálise qualitativa por MEV-AXDE da patina verde e da patina escura.

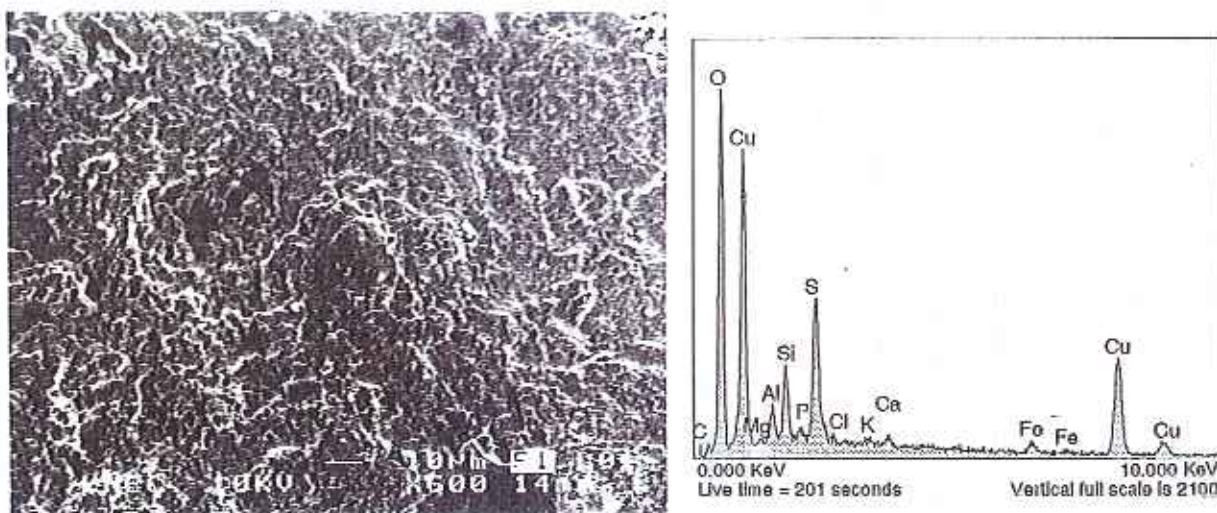


fig. 23 - Patina verde (amostra 51). (a) Micrografia obtida do microscópio electrónico e (b) correspondente espectro obtido por MEV-AXDE.

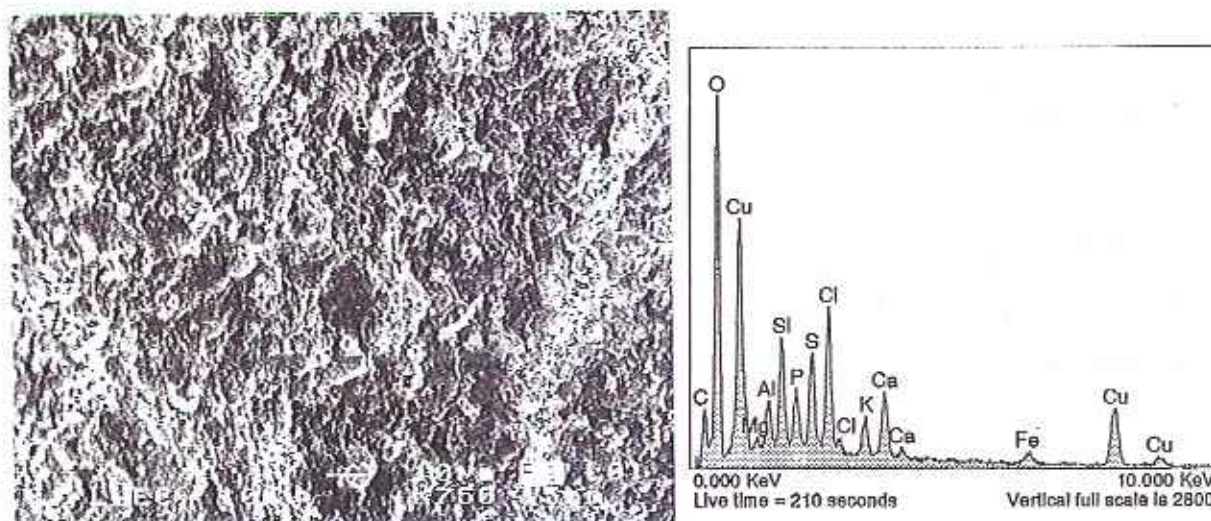


fig. 24 - Patina proto-esverdeado (amostra 26). (a) Micrografia obtida do microscópio electrónico e (b) correspondente espectro obtido por MEV-AXDE.

Nas figuras seguintes apresentam-se alguns dos aspectos que foram observados ao microscópio electrónico nas amostras anteriormente analisadas:

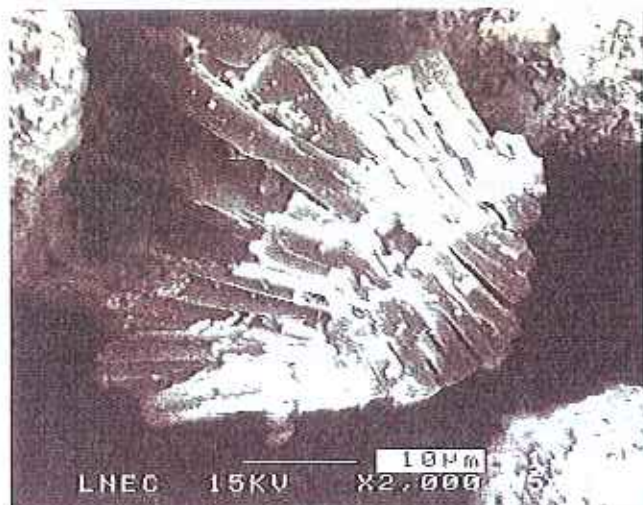


fig.25 - Amostra 1. Produtos da patina. Produto cristalino (ao centro) com a estrutura típica da *malachite*[23].

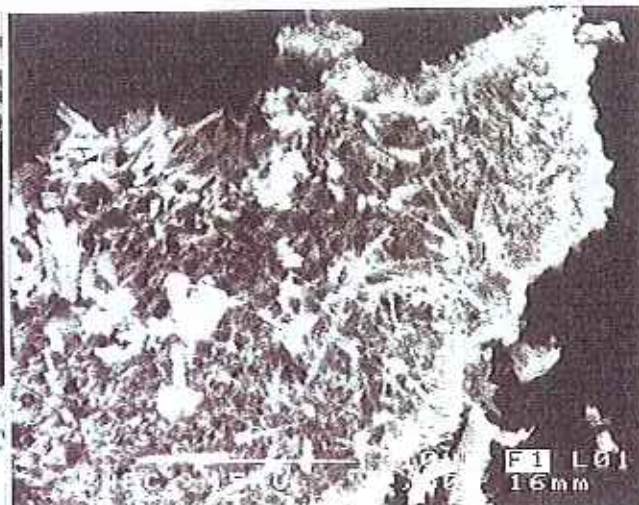


fig.26 - Amostra 50. Produtos da patina. Produtos cristalinos com a estrutura típica da *cuprite*[23]

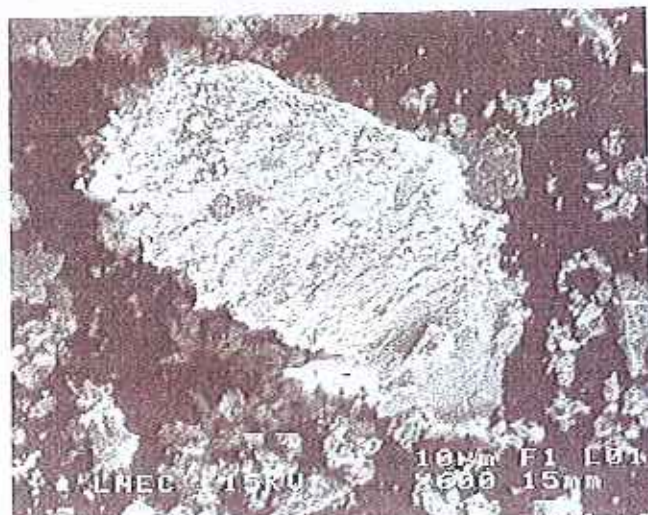


fig.27 - Amostra 12. Produtos da patina. Produto de cobre com oxigénio e enxofre possivelmente *brochantite*.

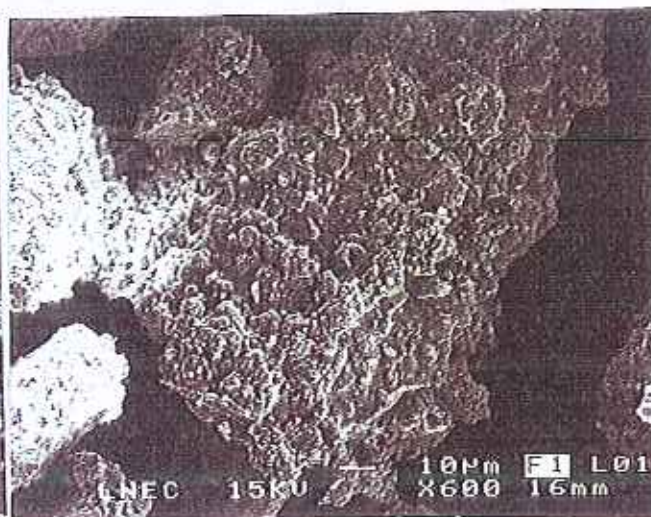


fig.28 - Amostra 12. Produtos da patina. Produto de cobre com oxigénio e cloro possivelmente *atacamite*.

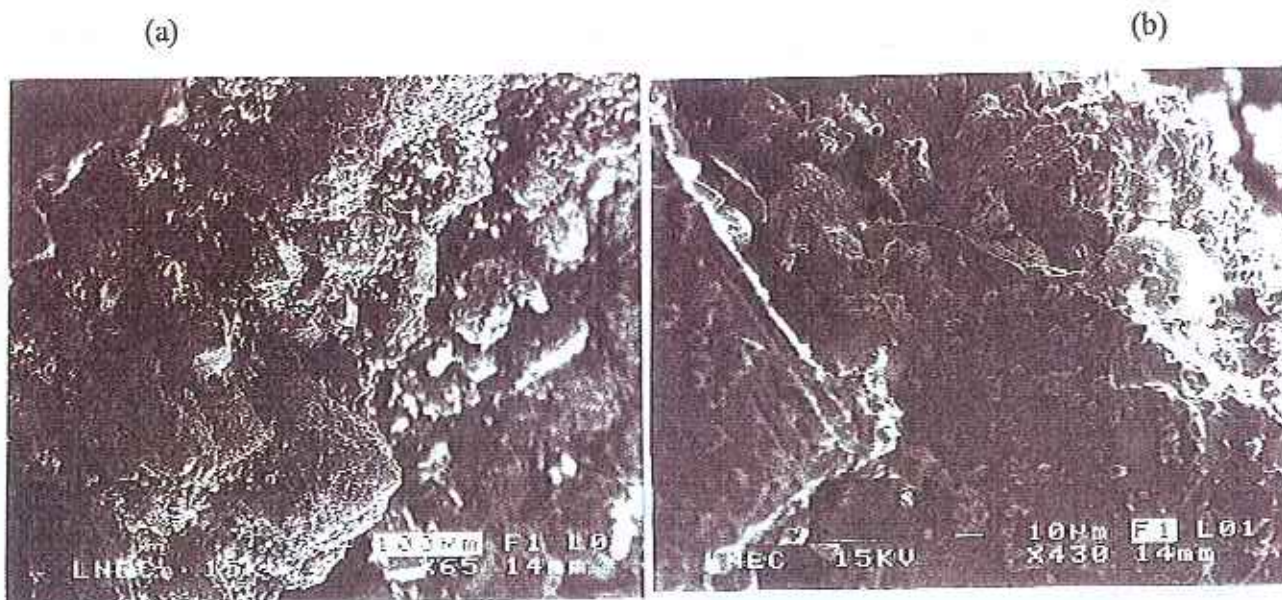


fig.29 - Amostra 4. Produtos da patina identificados como gesso. (a) Aspecto geral. (b) Pormenor.

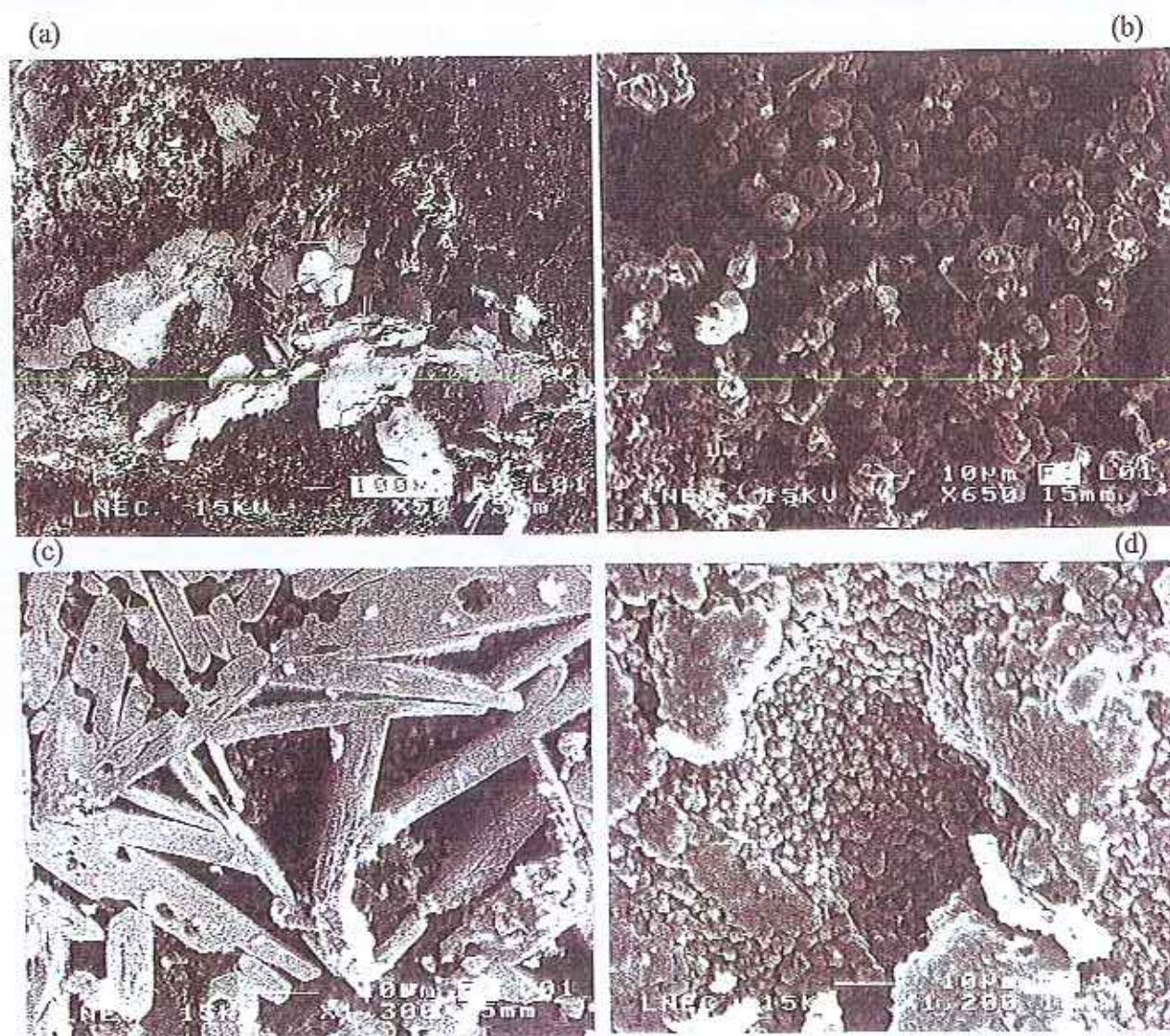


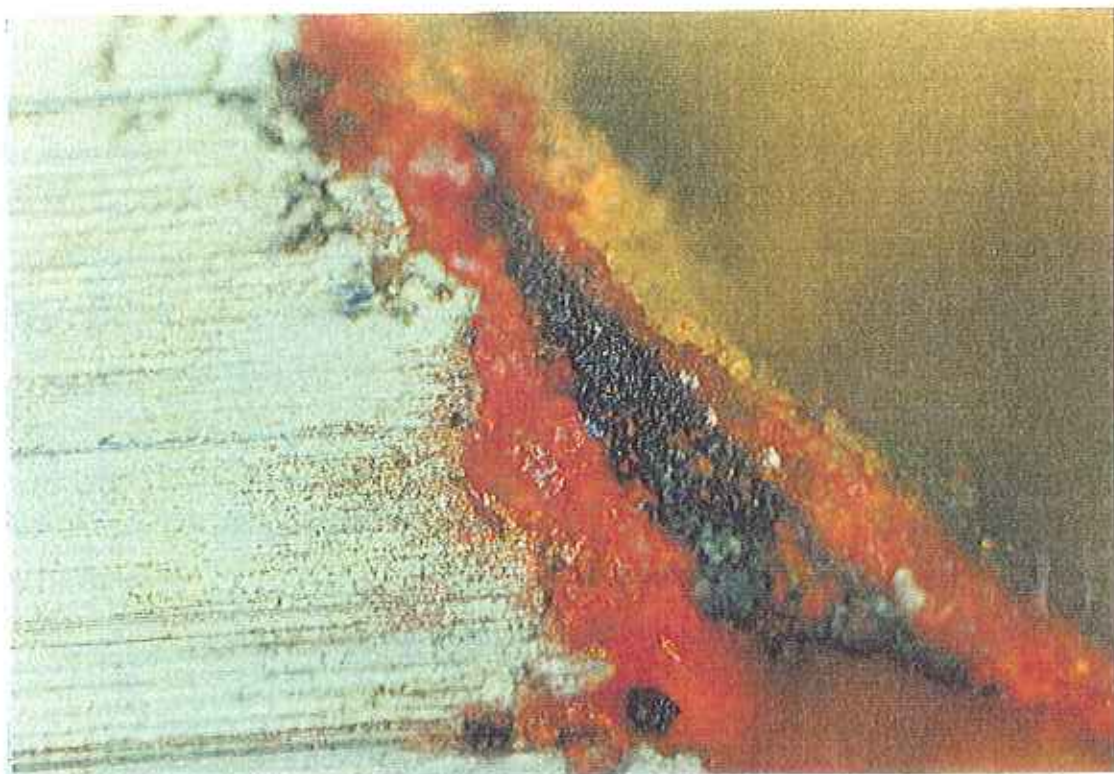
fig.30 - Amostra 13. Produtos de corrosão do chumbo (a) e (c), calcite (b) e (d).

### **4.3 - Análise da distribuição dos produtos de corrosão na patina**

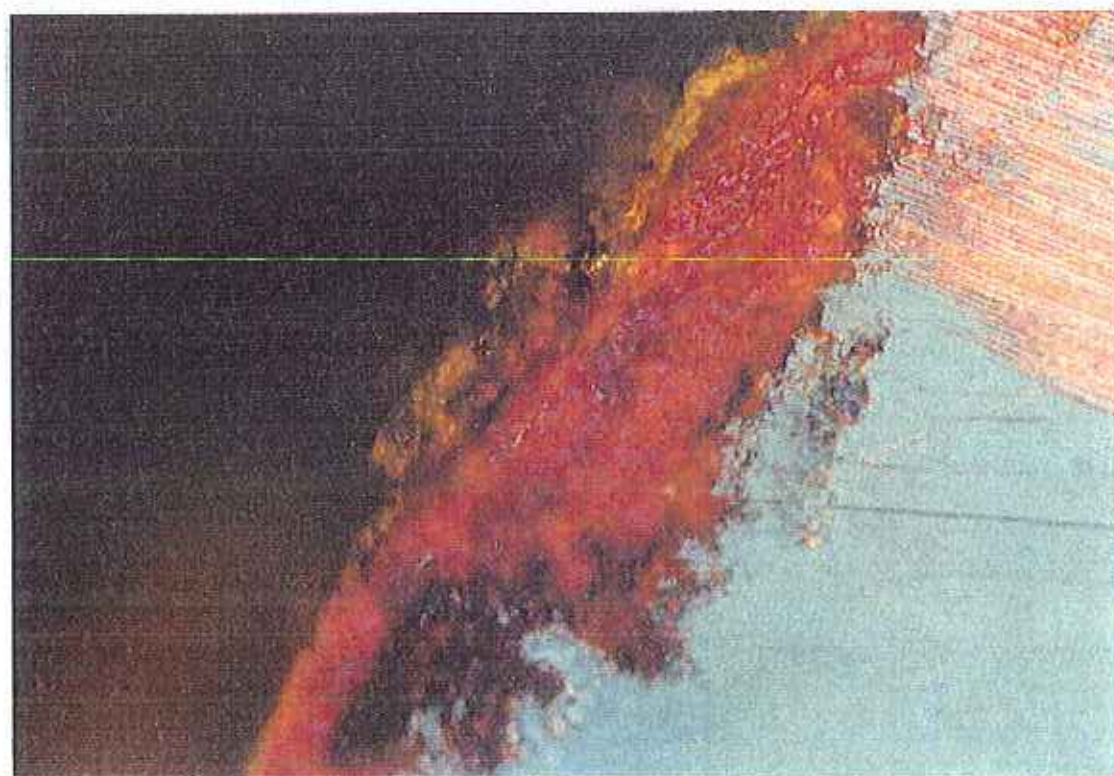
Uma vez determinada a composição química elementar da patina e os principais compostos cristalinos que a constituem, procurou-se conhecer a forma como estes se distribuem na patina. Para tal, recorreu-se à observação de cortes transversais da patina no microscópio óptico de reflexão, em luz polarizada, o que permite distinguir com diferentes cores as camadas de produtos com composição química diferente. Efectuou-se também a observação desses cortes no microscópio electrónico, o qual através do sistema de microanálise, permite a obter distribuição dos vários elementos químicos numa determinada área ("mapas de raios X") ou a distribuição dos elementos químicos ao longo de uma linha ("linescan").

#### **4.3.1 - Observação das patinas no microscópio óptico de reflexão**

De cada amostra previamente montada em resina, foi preparada uma secção transversal para observação microscópica. Nas figuras seguintes (fig.s 31, 32, 33) apresentam-se alguns dos aspectos observados no microscópio óptico (MO) em luz polarizada e em contraste interferencial de Normanski, numa amostra de patina verde (amostra 51) e numa de patina preto-esverdeado (amostra 38). De um modo geral podem-se distinguir duas camadas de produtos na patina de ambas as amostras, uma mais exterior e mais fina, de cor amarela bem definida, e outra que é mais interior e mais espessa, de cor menos bem definida com tons entre o vermelho e o laranja. Por vezes surge uma terceira camada intermédia descontínua e de cor azul (fig.31).



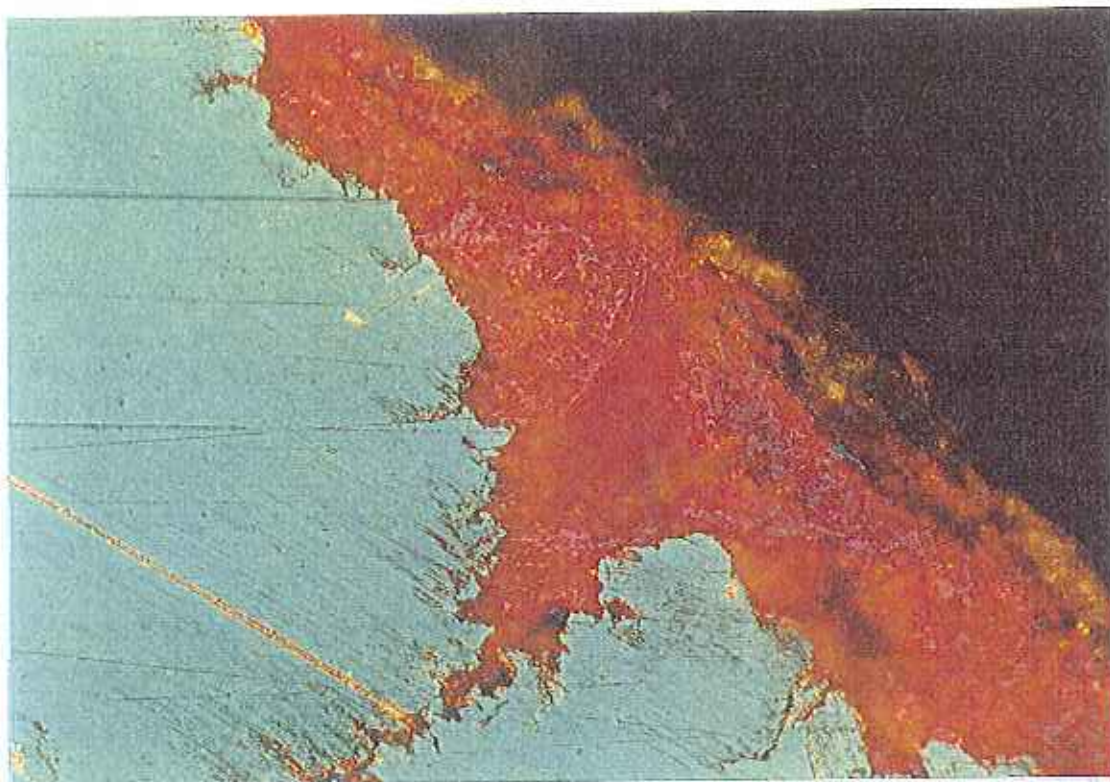
(a)



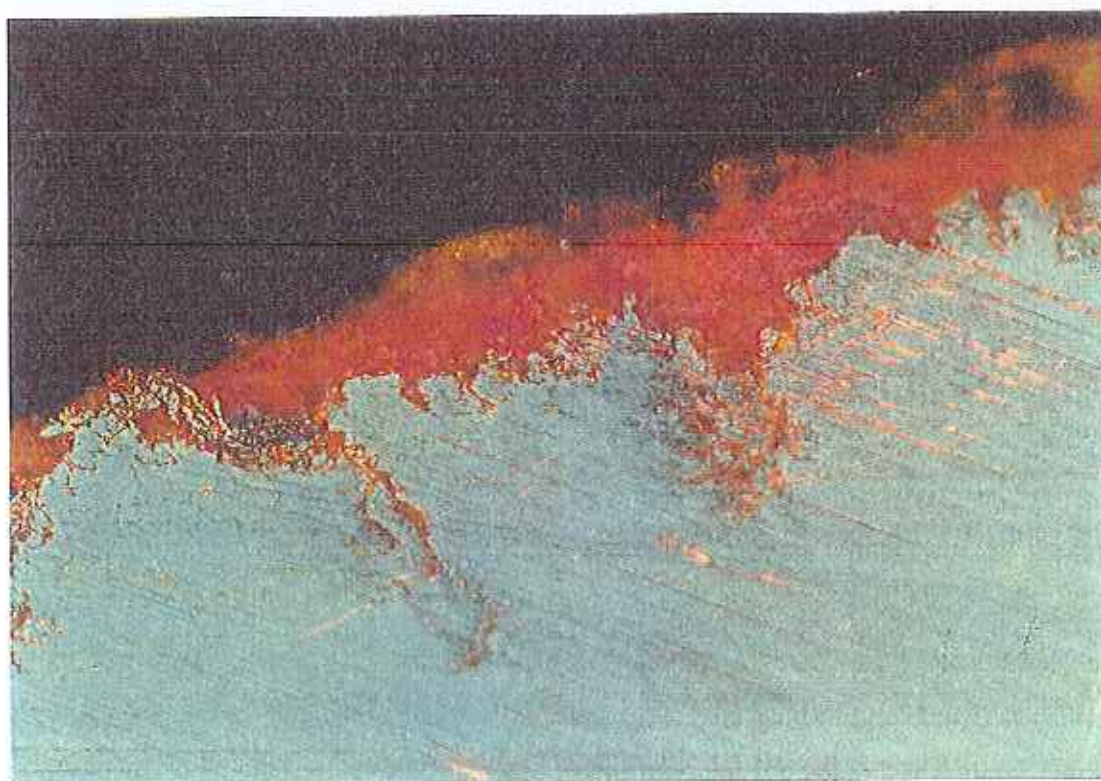
(b)

fig.31 - Amostra 51. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal (A=125X).





(a)



(b)

fig.32 - Amostra 38. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal (A=125X).



fig.33 - Amostra 38. Aspecto micrográfico da patina, observado numa secção transversal ( $\Lambda=125X$ ).

#### 4.3.2 - Observação da patina no microscópio electrónico de varrimento

Nas mesmas secções que foram observadas no MO foram obtidos, no microscópio electrónico (MEV), vários "linescans" e "mapas de Raios X", sempre que possível nos mesmos locais que foram observados em microscopia óptica. Na fig.34 apresenta-se o "mapa de Raios X" com a distribuição dos elementos cobre (Cu), cloro (Cl) e enxofre (S) num troço da patina da amostra 51 da mesma zona da patina da fig.31(a).

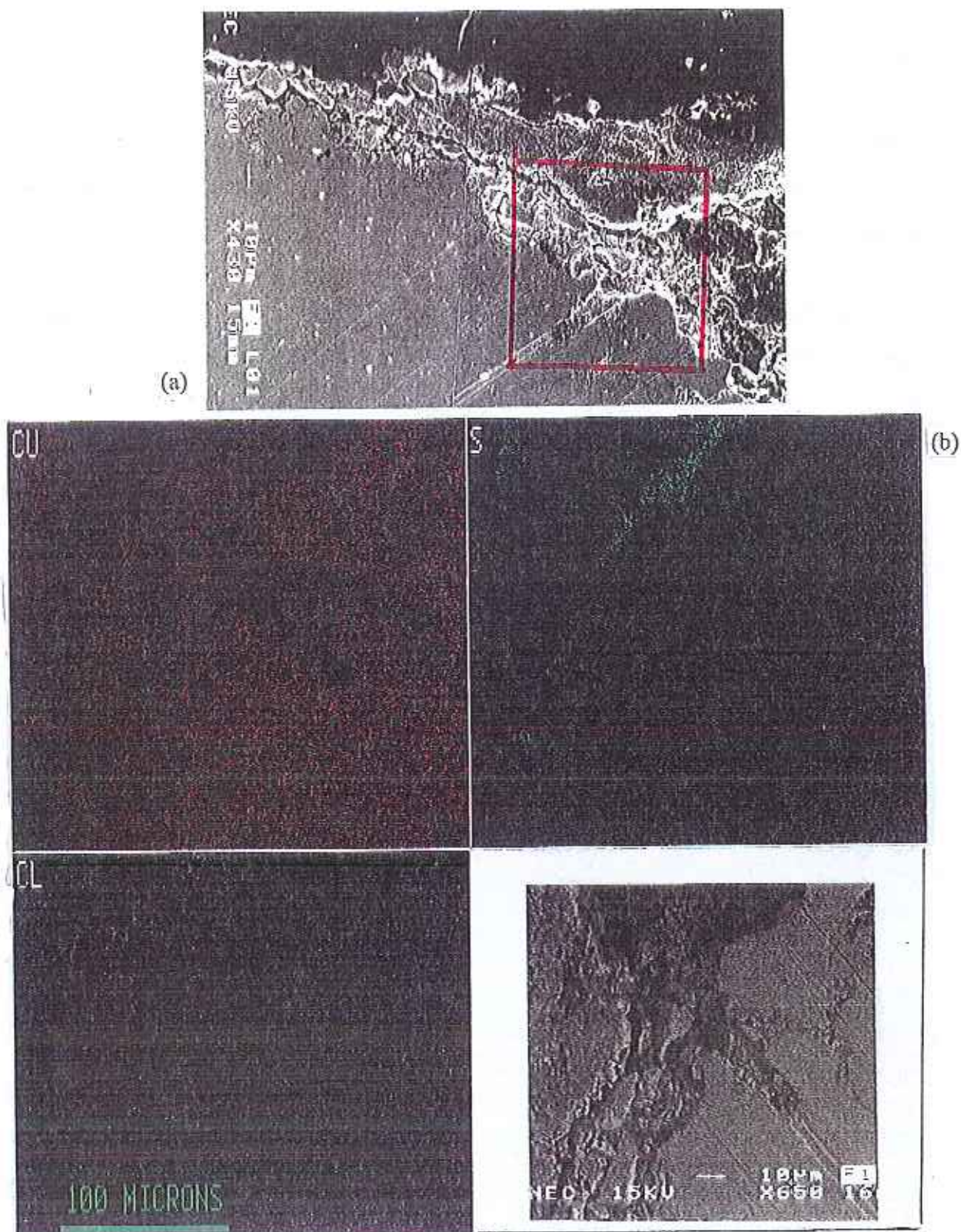


fig.34 – Amostra 51. (a) Imagem observada no MEV com a área onde foi efectuada o “mapa de raios X” assinalada a vermelho. (b) “Mapa de Raios X” e a correspondente imagem MEV.

No “mapa de raios X” da amostra 51, observaram-se várias zonas onde há uma acumulação preferencial de enxofre (S), que se situa no interior da camada de produtos de corrosão. No entanto, através de microanálises MEV-AXDE pontuais foi possível observar a existência de acumulações do elemento enxofre também em camadas mais exteriores (que não foram abrangidas pelo “mapa de raios X”). O cloro (Cl), ao contrário do enxofre (S), distribuiu-se, quase uniformemente, por toda a área analisada.

Nas fig.s 35 e 36 apresentam-se dois “mapas de Raios X” com a distribuição dos elementos cobre (Cu), cloro (Cl) e enxofre (S) em dois troços da patina da amostra 38.

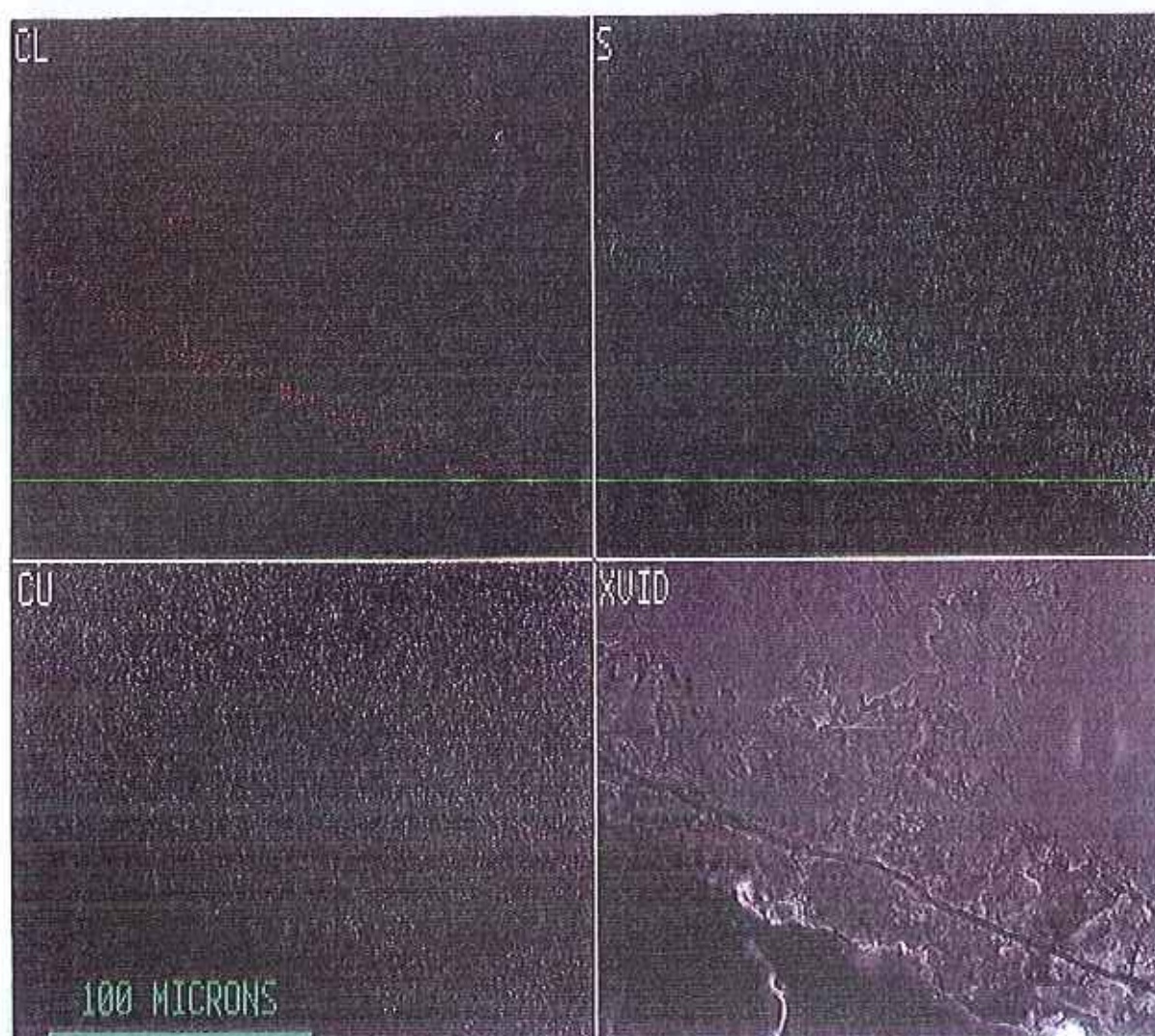


fig.35 - Amostra 38. Mapa de raios X e a correspondente imagem observada em MEV.

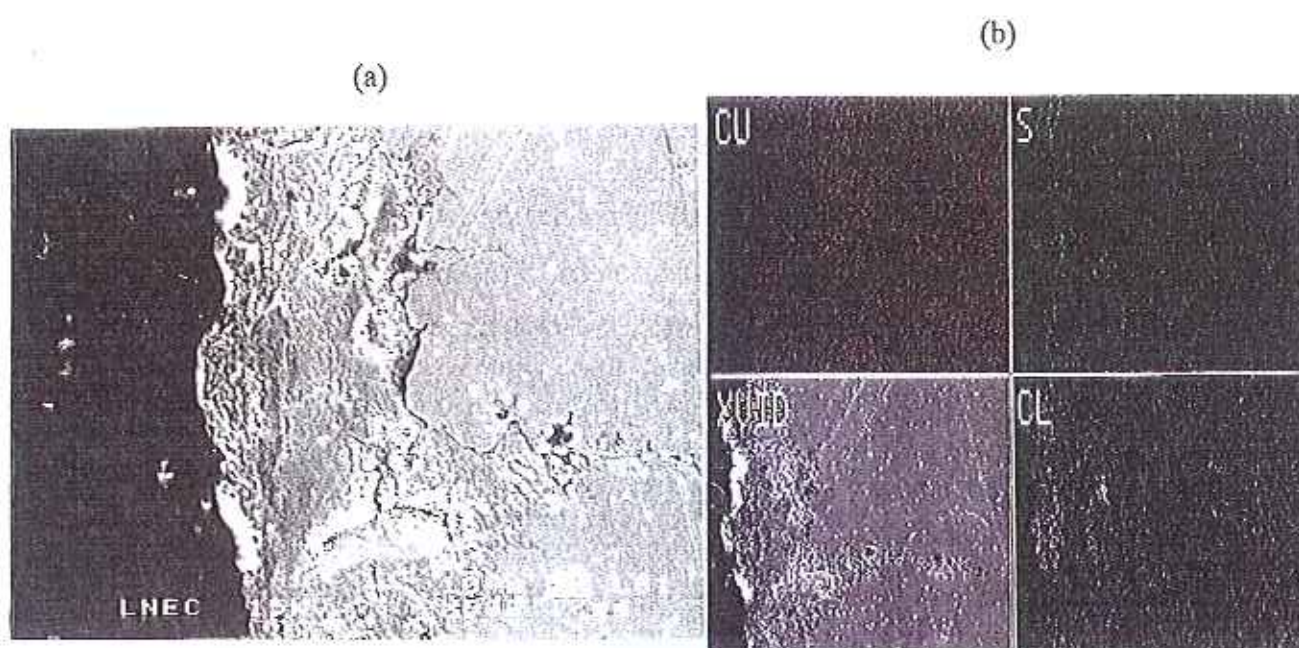


fig.36 - Amostra 38. (a) Imagem do MEV onde foi efectuada o "mapa de Raios X". (b) "mapa de Raios X" e a correspondente imagem MEV.

Nos mapas das fig.s 35 e 36 pode observar-se a predominância dos elementos cloro (Cl) e enxofre (S) na camada mais exterior dos produtos de corrosão. No mapa da fig.36, da zona de uma picada (também observada em microscopia óptica, fig.32(a)), observam-se ainda acumulações pontuais significativas de cloro numa camada mais interior dos produtos de corrosão, junto à liga. Microanálises MEV-AXDE pontuais efectuadas nesta secção revelam a existência de alumínio e silício na superfície exterior da patina.

Os mapas de raios X, apesar de poderem fornecer mais informação, nem sempre se verificou serem muito elucidativos para a identificação de camadas de produtos de corrosão com diferente composição química. Procurou-se então esta informação através da realização de vários "linescans" em diferentes zonas da patina das amostras.

Nas figuras seguintes apresentam-se os resultados de vários destes "linescans" na forma de gráficos de linhas que representam a variação da concentração de cada elemento ao longo de linhas traçadas sobre a patina.

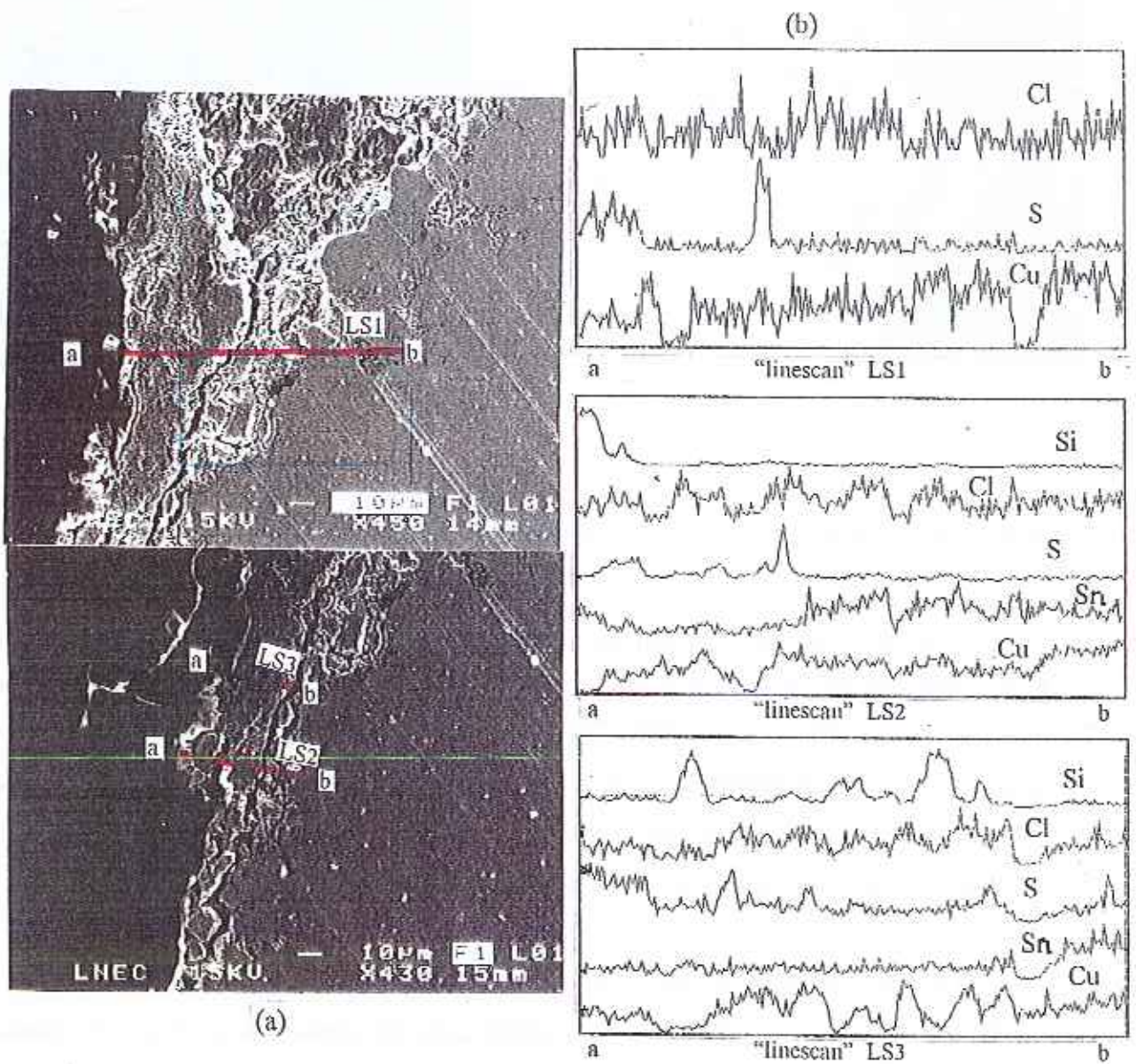


fig.37 - Amostra 51. "Linescans" em diferentes troços da patina.

(a) - Imagens MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans".

(b) "Linescans" LS1, LS2, LS3.

Os "linescans" efectuados na mesma zona da amostra 51 que foi analisada pelo mapa de raios X confirmam acumulação de enxofre (S) nas zonas mais exteriores da camada de produtos de corrosão e a dispersão do elemento cloro ao longo desta camada. Nos "linescans" LS2 e LS3 detectou-se que há concentração de silício (Si) não só no exterior (LS2), mas também em zonas mais interiores da patina. A ocorrência de silício na patina pode ser explicada pela sucessiva deposição de poeiras em suspensão na atmosfera ao longo do tempo, que vão ficando misturadas nas camadas de produtos de corrosão que vão formando sucessivamente, constituindo a patina.

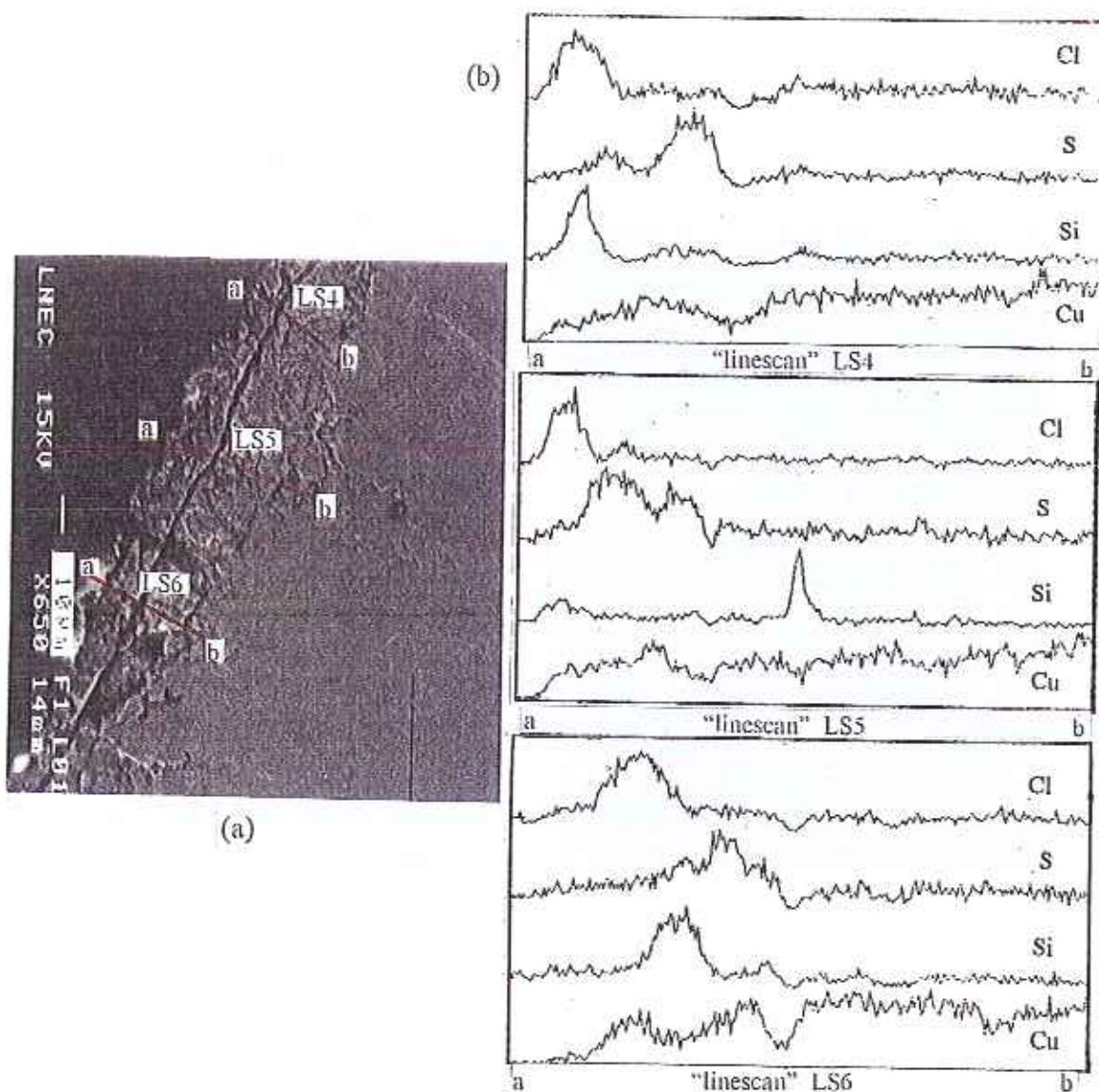


fig.38 - Amostra 38. "Linescans" em diferentes troços da patina.

(a) - Imagem MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans".

(b) "Linescans" LS4, LS5, LS6.

Os "linescans" LS4, LS5, LS6 (fig.38), traçados na mesma zona onde foi efectuado o mapa de raios X da fig.35, confirmam a distribuição preferencial do cloro e enxofre por camadas mais exteriores de patina, sobrepondo-se a camada de produtos de cloro à de produtos com enxofre.

Noutra zona da amostra 38 (fig.39), em que houve corrosão mais profunda, verifica-se através dos "linescans" efectuados (LS7 e LS8) que o cloro se distribui em profundidade ao longo da patina e que o enxofre aparece apenas mais à superfície. Nesta zona a patina formada deve ser composta principalmente por cloretos e muito poucos sulfatos.

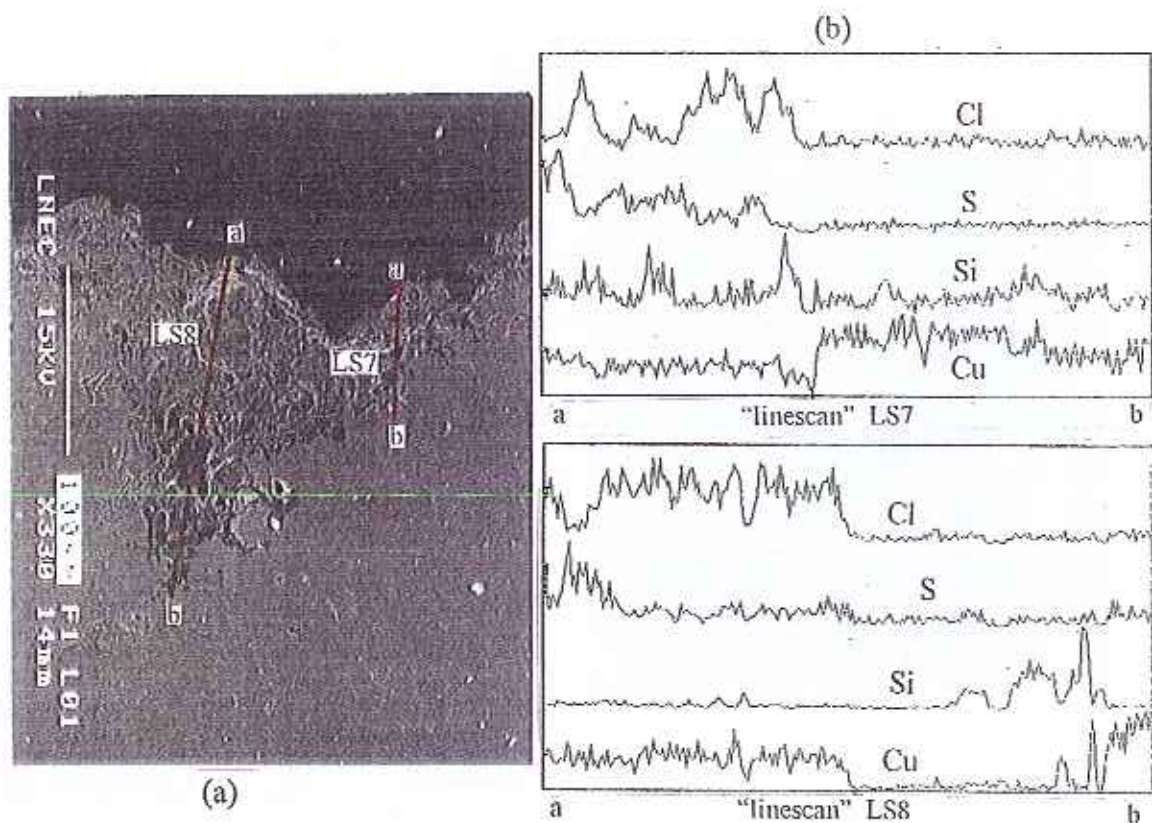


fig.39 - Amostra 38. "Linescans" em diferentes troços da patina.

- (a) - Imagens MEV com a indicação das linhas segundo as quais se efectuaram os "linescans".  
 (b) "Linescans" LS7, LS8.



A observação ao microscópio óptico de secções de patina das duas amostras colhidas na estátua Marquês de Pombal, revelaram a existência de pelo menos duas camadas de produtos de corrosão de composição bem distinta, uma mais interior e em contacto com o metal, que à luz polarizada se apresenta de cor vermelha (cor geralmente associada ao óxido de cobre *cuprite*), sobre a qual assenta a outra camada, mais exterior e em contacto com a atmosfera. O conjunto de análises efectuadas nestas secções da patina ("mapas de raios X"), "linescans" e microanálises pontuais) revelou que os óxidos se deverão encontrar maioritariamente na camada mais interior da patina uma vez que os produtos contendo cloro (Cl) e enxofre (S) se localizavam preferencialmente nas camadas mais exteriores. Pontualmente foi também observada a concentração de cloro (Cl) no interior da patina, junto da liga metálica, particularmente em zonas de picadas.

## 5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise da composição do bronze mostrou que a estátua do Marquês é constituída por um bronze com aproximadamente 90% cobre (Cu) - 8% estanho (Sn) e outros elementos em pequenas quantidades (chumbo (Pb), alumínio (Al), arsénio (As), silício (Si)). Na estátua da Minerva, a análise revelou um bronze com uma composição diferente, com cerca de 87% cobre (Cu) - 5% zinco (Zn) - 4% estanho (Sn) - 2% chumbo (Pb). As composições encontradas são semelhantes às obtidas por Pichler [15].

As observações visuais efectuadas na estátua do Marquês de Pombal revelaram que esta se apresentava coberta com dois tipos de patina. As zonas mais expostas ao sol e à chuva, principalmente dos lados Oeste e Sul e onde ocorre o escoamento de águas da chuva e de condensações, apresentavam-se cobertas de patina verde. As zonas mais abrigadas da chuva, os recantos e algumas das superfícies verticais dos lados Norte e Este, apresentavam-se cobertas de patina preta (preto esverdeado nas superfícies mais exteriores e preto acastanhado nas superfícies mais interiores). Nesta patina aparecem pequenas manchas de produtos verdes que se distribuem mais ou menos aleatoriamente na superfície e ao longo de algumas juntas. Em algumas juntas observam-se também produtos brancos e cinzentos. A estátua da Minerva apresentava patinas de morfologia idêntica à da estátua do Marquês mas, com maior

predominância da patina preta, o que se justifica pela localização desta estátua ser do lado-Norte do monumento.

Os resultados das análises da composição dos produtos de corrosão que constituem a patina das estátuas em estudo (Quadros VI e VII), revelaram que o principal produto existente na patina verde é o sulfato básico *brochantite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), coexistindo em algumas zonas também o cloreto básico *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) e o óxido *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Em algumas amostras da patina verde também foi detectada *nantoquite* ( $\text{CuCl}$ ). A patina preta é essencialmente constituída por *cuprite*, onde por vezes se detectaram vestígios de *nantoquite*, do cloreto básico hidratado  $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e ainda de *antlerite* ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ). Nas manchas verdes observadas em pontos da patina preta, os produtos de corrosão são constituídos maioritariamente por cloretos. Em ambas as patinas foram ainda detectados vestígios de sulfuretos de cobre: *calcocite* ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e *covelite* ( $\text{CuS}$ ). Estes compostos apresentam-se com maior incidência na estátua da Minerva, o que pode ser explicado pela sua maior exposição à poluição causada pelo tráfego automóvel, uma vez que se encontra quase ao nível do solo. No interior da estátua do Marquês de Pombal, normalmente muito húmido devido à entrada de água da chuva ou a condensações, a superfície apresentava-se quase toda coberta por *malaquite* ( $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ ). A *malaquite* juntamente com a *brochantite* aparece também no exterior, nos bordos de algumas juntas. Na maioria das amostras foi também identificado *quartzito*, que deve ser proveniente das poeiras atmosféricas e/ou de resíduos dos moldes de areia usados no vazamento das chapas de bronze. Para além dos produtos resultantes da alteração do cobre, foram ainda identificados em algumas amostras colhidas nas zonas de juntas, outros produtos como: produtos de estanho ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_5\cdot\text{SO}_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ), produtos de chumbo ( $\text{PbO}$ ,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2$ ), *calcite* ( $\text{CaCO}_3$ ) e *gesso* ( $\text{CaSO}_4$ ). Estes resultados indicam que os principais materiais usados no preenchimento das juntas entre as placas de bronze devem ter sido o estanho e o chumbo. A *calcite* e o *gesso* devem ser resultantes da alteração das argamassas que se encontram no interior da estátua e que migram com os lixiviados que são arrastados através de algumas das juntas (fig. 14). A deposição de poeiras e outras partículas em suspensão na atmosfera também poderá justificar a presença de *calcite* e a de elementos como o potássio (K), o alumínio (Al), o ferro (Fe) e o fósforo (P) nas análises MEV-AXDE.

As observações de secções da patina da estátua do Marquês de Pombal efectuadas em microscopia óptica e electrónica, revelaram que os produtos de corrosão constituídos por sulfatos e cloretos básicos de cobre localizam-se, em geral, nas camadas mais exteriores da

patina, enquanto que as camadas mais interiores são constituídas por *cuprite* (óxido de cobre) e em alguns locais também por cloretos não básicos e por sulfuretos. Nos pontos onde existe corrosão localizada do bronze verifica-se haver distribuição de cloretos em toda a espessura da patina. Esta distribuição de produtos de corrosão na patina já foi observada noutros estudos, como por exemplo o da Estátua da Liberdade em Nova York[16].

Da correlação das observações efectuadas com os resultados das análises realizadas nas amostras da patina das estátuas do monumento ao Marquês de Pombal pode concluir-se que as estátuas estão na generalidade cobertas de uma primeira camada de *cuprite* (cor alaranjada), a qual constitui uma subcamada das outras camadas de produtos de corrosão (sulfatos e cloretos) nas zonas de patina verde e é o principal constituinte nas zonas de patina preta. A cor escura desta patina deve resultar do escurecimento do óxido por deposição de poeiras de negro de fumo e outras partículas em suspensão na atmosfera. A formação desta camada de *cuprite* pode ter ocorrido durante o período inicial de exposição pelo processo natural de oxidação do cobre ou ter resultado de um tratamento prévio de oxidação da estátua após o seu fabrico. A patina verde, constituída essencialmente por *brochantite*, em algumas zonas misturada com quantidades significativas do cloreto básico *atacamite*, formou-se posteriormente por conversão da camada *cuprite* pela presença de  $\text{SO}_2$  e de cloretos provenientes da influência do mar. Esta patina está presente em todos os locais mais expostos das estátuas, sendo mais frequente nos lados Sul e Oeste, que são os que estão mais sujeitos às chuvas e aos ventos marítimos. Os cloretos de cobre encontram-se também em algumas manchas e picadas de cor verde em zonas abrigadas das chuvas, nomeadamente sob a barriga do leão, onde a acção de lavagem da chuva é mais difícil. A patina preta está relacionada com as zonas onde o contacto com a água é menor, razão porque ocorre nas superfícies mais abrigadas da chuva, predominantemente do lado Norte, nomeadamente nas superfícies verticais onde o tempo de humedecimento é menor, e na estátua da Minerva. Por outro lado, as zonas de patina preta, por estarem mais abrigadas, são também aquelas que estão menos sujeitas à deposição do  $\text{SO}_2$ , o principal agente responsável pela formação dos sulfatos básicos de cobre, daí que ainda predomine nesta patina, principalmente o óxido de cobre.

O tipo e a distribuição espacial dos produtos de corrosão que formam a patina que cobre as estátuas de bronze do Marquês de Pombal e da Minerva, é típica de um ambiente urbano (relativamente pouco poluído em  $\text{SO}_2$ ), com alguma influência marítima e com um clima

relativamente seco. A *brocantite* é o composto vulgarmente encontrado em estátuas de bronze expostas ao ar livre em cidades europeias e americanas [7,9-13,16,25]. Algumas destas estátuas, geralmente de cidades do Norte e centro da Europa com problemas de chuvas ácidas e afastadas da costa marítima (ausência de contaminação da atmosfera por cloretos), encontram-se totalmente cobertas de patina verde, essencialmente composta por *brocantite* e no caso de uma das estátuas estudadas em [11], localizada em Viena (Áustria), também *calcantite*, sulfato muito solúvel, que pode levar a velocidades de corrosão mais rápidas e a uma consequente degradação acelerada das estátuas. A ausência nas estátuas de Lisboa de *calcantite* pode resultar da atmosfera ser menos poluída em SO<sub>2</sub> (Quadro VIII), dos tempos de humedecimento mais baixos e da menor acidez das chuvas.

Quadro VIII - Valores médios da deposição seca de SO<sub>2</sub> medidos durante um período de 4 anos - Setembro de 1987 a Agosto de 1991 [24]

Local	Lisboa	Veneza	Roma	Estocolmo	Praga	Moscovo
Teor em SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	9.1	21.1	34.0	16.0	67.8	25.8

A *cuprite* que se encontra em quase toda a superfície das estátuas como subcamada, não é tão vulgarmente encontrada noutras estátuas. Formada muito provavelmente durante o período inicial de exposição da estátua, é mais um reflexo do clima relativamente seco e os baixos níveis de poluição de Lisboa há 60-50 anos atrás.

A existência da camada de *cuprite* junto ao metal tem sido benéfica do ponto de vista da conservação das estátuas, pois este produto é muito estável e aderente, conferindo uma excelente protecção ao bronze, o que poderá justificar o estado satisfatório de conservação em que as estátuas se encontravam. A formação posterior de patinas verdes não se afigura ter sido muito prejudicial para a conservação destas estátuas, uma vez que os produtos de corrosão formados (sulfato e cloreto básico de cobre) são relativamente estáveis e aderentes, contribuindo para uma redução da velocidade de corrosão do bronze. No entanto, em zonas onde aparecem manchas verdes localizadas, provavelmente em zonas de heterogeneidade da microestrutura da liga, nas quais foi detectada apenas a presença de cloretos, verifica-se a existência de corrosão

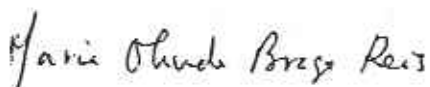
activa do metal. Nestas zonas e nas juntas, a degradação do bronze será acentuada, pelo que devem ser sempre objecto de tratamento especial durante os trabalhos de conservação.

Nota final: Os autores agradecem a colaboração no desenvolvimento experimental deste estudo dada pelos Técnicos Experimentadores Ana Paula Menezes, Ludovina Matos e M.<sup>a</sup> Augusta Antunes. Agradecem também ao Estagiário de Investigação Dr. António Santos Silva pela colaboração na interpretação das análises de difracção de raios X.

Lisboa e Departamento de Materiais de Construção, em Outubro de 1998.

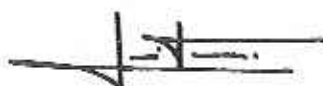
VISTOS

O Engenheiro Chefe do  
Núcleo de Química



M. OLINDA BRAGA REIS

O Engenheiro Chefe do Departamento  
De Materiais de Construção

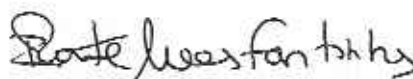


JOSÉ MANUEL CATARINO

AUTORIA



M. MANUELA SALTA  
Engenheira Química  
Investigadora Principal



ISABEL RUTE FONTI NHA  
Engenheira Química  
Estagiária de Investigação

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Metals Handbook, 9<sup>th</sup> Ed., Vol. 13 - *"Corrosion"*, ASTM International, 1987.
- [2] Shreir, L. L., Corrosion, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 1 - *"Metal/Environment Reactions"*, Newnes-Butterworths, London 1979.
- [3] Mattson, E., *"The Atmospheric Corrosion Properties of Some Common Structural Metals - A Comparative Study"*, Corrosion Source Book ASM - NACE, 1984, 15-25.
- [4] Ashurst, J.; Ashurst, N.; Wallis, G.; Toner, D., Practical Building Conservation, Vol. 4 - *"Metals"*, Gower Technical Press, Hants, 1989.
- [5] Aurelio, M., *"Mostra di Cantiere - Le indagini in Corso Sul Monumento"*, ICR, Roma, 1984.
- [6] Leoni, M., *"Elementi di Metallurgia Applicata al Restauro delle Opere d'Arte"*, Opus Libri, Firenze, 1984.
- [7] A. A. V. V., *"I Cavalli di S. Marco"*, Procuradoria di S. Marco, Venezia, 1977.
- [8] Pühringer, J.; Johnson, B., *"Performance of Utility Bronzes in Public" - from Information Processing to a Variant of Preservation Strategy*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 64-152.
- [9] Strandberg, H., *"Perspectives on Bronze Sculpture Conservation - Modeling Copper and Bronze Corrosion"*, Doctoral dissertation in Environmental Science, Göteborg University, 1997.
- [10] Graedel, T. E., *"Copper patinas formed in the atmosphere - II. A qualitative assessment of mechanisms"*, Corrosion Science, Vol. 27, No 7, 1987, 721-740.
- [11] Pichler, B.; Vendl, A., *"Eureka-Projekt EURO CARE COPAL EU 316"*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Band 6/7/8 1989/90/91, Wien, 1991, 216-287.
- [12] Pichler, B.; Vendl, A., *"Untersuchungen von Patina Proben des Denkmals Kaiser Joseph II in Wien"*, ISCA, Wien, 1992.

- [13] Mach, M.; Reinhardt, U., *"Elementverteilungsbilder von Querschnitten durch Bronze und Kupfer Patina von Objekten im Freien"*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 214-219.
- [14] Pichler, B.; Erlach, R., *"Metallographische Befundungen an Bronzegub"*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 304-317.
- [15] Pichler, B.; Haiden, H., *"Untersuchungen an Metall und Patina proben des Bronzemonumentes Marquês de Pombal in Lissabon, Portugal"*, EUROCORE EU316 COPAL Workshop, Vienna, 1996.
- [16] Livingston, R. A., *"Influence of the Environment on the Patina of the Statue of Liberty"*, Environ. Sci. Technol., vol. 25, No. 8, 1991, 1400-1408.
- [17] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Three"*, Materials Performance, vol. 25, No. 4, 1986, 74-75.
- [18] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Four - Copper Behaviour"*, Materials Performance, vol. 25, No. 5, 1986, 80-83.
- [19] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Five - The Statue Restoration"*, Materials Performance, vol. 25, No. 6, 1986, 80-83.
- [20] Fitzgerald, L. D., *"Protection of Copper Metals from Atmospheric Corrosion"*, Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals, ASTM STP 646, S. K. Coburn Ed., ASTM, 1978, 152-159.
- [21] Fishman, H. B.; Darling, B. P.; Wooten, J. R., *"Observations on Atmospheric Corrosion Made of Architectural Copper Work at Yale University"*, Degradation of Metals in the Atmosphere, ASTM STP 965, S. W. Dean and T. S. Lu Eds., ASTM, Philadelphia, 1988, 96-114.
- [22] Johnson, B.; Pühringer, J., *"The Orpheus Group in Stockholm - Building Statics in the Care and Preservation of Monuments"*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 182-213.
- [23] *Minerais*, Editorial Pública, Lisboa, 1983.

- [24] Kucera, V.; Coote, A.; Henriksen, J.; Knotkove, D.; Leygraf, L.; Stockle, B., *"Materials Damage Caused by Acidifying Air Pollutants - 4 Year Results from an International Programme within UN ECE"*, 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress, vol. 2, NACE, September 19-24, 1993, Houston Texas, USA.
- [25] Weil, P. D.; Gaspar, P.; Gulbeansen, L.; Lindberg R.; Zimmerman, D., *"The Corrosive Deterioration of Outdoor Bronze Sculpture"*, Science and Technology on Conservation N. S., Brommelle and G. Thomson ed., IIC, 1982, London.



ANEXO

Resultados das análises MEV-AXDE dos produtos de corrosão

